

Holographische Datenspeicherung in nanostrukturierten azobenzolhaltigen Polymeren

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)
genehmigte Abhandlung

von

Michael Häckel

Geboren in
Roding

1. Gutachter: apl. Prof. Dr. Lothar Kador
2. Gutachter: Prof. Dr. Ernst Rössler

Tag der Einreichung: 2. Mai 2006
Tag des Kolloquiums: 2. August 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Holographie	5
2.1.1	Schreiben und Lesen von Hologrammen	6
2.1.2	Holographische Gitter	8
2.1.3	Beugung an dicken Gittern	10
2.1.4	Beugung an dünnen Gittern	13
2.1.5	Multiplexing	14
2.2	Azobenzol	16
2.3	Blockcopolymere	19
2.4	Azobenzolhaltige Polymere	20
3	Materialien	25
3.1	Synthese	25
3.1.1	Synthese der Seitengruppen	25
3.1.2	Synthese der Polymere	27
3.1.3	Polymeranaloge Umsetzung	29
3.2	Probenpräparation	30
3.2.1	Rakeln	30
3.2.2	Herstellung von Polymermischungen	31
3.2.3	Spritzguss	31
3.3	Struktur und Zusammensetzung	33
3.3.1	Azobenzol- und mesogenhaltige Polymere	33
3.3.2	Blockcopolymere mit verschiedenen Farbstoffen	35
3.3.3	Niedermolekulare Glasbildner	35
3.3.4	Polymere für Winkelmultiplexing	37
3.3.5	Perfluoroazobenzol-Polymere	39

4	Messmethoden	41
4.1	Holographische Gitter	41
4.1.1	Grundlegender Aufbau	41
4.1.2	Berechnung der Brechungsindexmodulation	43
4.1.3	Erweiterung für optisches Löschen	44
4.1.4	Erweiterung für die Messung lichtinduzierter Längen- änderungen	45
4.2	Langzeitstabilität holographischer Gitter	46
4.3	Zweidimensionale Hologramme	47
5	Holographische Informationsspeicherung	49
5.1	Azobenzol- und mesogenhaltige Diblockcopolymere	49
5.1.1	Einschreibbare Brechungsindexmodulation	49
5.1.2	Langzeitstabilität	52
5.1.3	Eigenschaften von Polymermischungen	53
5.2	Unterschiedliche Azobenzolfarbstoffe	55
5.3	Niedermolekulare Glasbildner	57
5.4	Winkelmultiplexing holographischer Gitter	60
5.4.1	Methoxyazobenzol-Seitenkettenpolymere	61
5.4.2	Cyanoazobenzol-Seitenkettenpolymere	69
5.5	Schreiben und Lesen zweidimensionaler Hologramme	72
5.6	Löschen und Wiederbeschreiben	73
5.6.1	Entwicklung des optimalen Algorithmus	74
5.6.2	Untersuchung verschiedener Materialien	78
5.7	Lichtinduzierte Längenänderung	80
5.8	Diskussion	83
6	Konsequenzen der Kramers–Kronig-Relationen für die Beu- gung an dicken Gittern	85
6.1	Einführung	85
6.2	Theorie	86
6.3	Experimentelles	88
6.4	Ergebnisse und Diskussion	90
7	Oberflächenreliefs auf Perfluoroazobenzolpolymeren	93
7.1	Einführung	93
7.2	Experimentelles	94
7.3	Homopolymere	95
7.4	Copolymere	98
7.5	Diskussion	101

INHALTSVERZEICHNIS

iii

8	Zusammenfassung	103
9	Summary	107
A	Veröffentlichungen	111
	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	121

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schreiben eines Hogramms	6
2.2	Rekonstruktion eines Hogramms	7
2.3	Optische Korrelation	7
2.4	Interferenz zweier Laserstrahlen	8
2.5	Winkelabhängigkeit der Beugungseffizienz	11
2.6	Erläuterung der Definition von n_1	12
2.7	Winkelmultiplexing	14
2.8	Multiplexing durch Verschieben	15
2.9	Phasenmultiplexing	16
2.10	Isomerisierung von Azobenzol	17
2.11	Absorptionsspektrum von Azobenzol	18
2.12	Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren	19
2.13	Umorientierung der Seitenketten	20
2.14	Verschiedene farbstoffhaltige Polymere	21
3.1	Synthese der Seitengruppen	26
3.2	Sequentielle anionische Polymerisation	28
3.3	Polymeranalogue Veresterung	30
3.4	Hologramme in einem gerakeltem Film	30
3.5	Spritzgussprobe zwischen gekreuzten Polarisatoren	32
3.6	Fotos einer Spritzgussprobe mit Hogrammen	32
3.7	Azobenzol- und mesogenhaltige Polymere M1a–g und M2a	34
3.8	Polymer N1	35
3.9	Polymer N2	35
3.10	Vierarmiger Glasbildner G1	36
3.11	Zweiarmiger Glasbildner G2	36
3.12	Polymer H1	37
3.13	Polymer H2	38
3.14	Polymer H3	38
3.15	Perfluorierte Azobenzolpolymere F1–F6	39

4.1	Aufbau zum Schreiben holographischer Gitter	41
4.2	Typisches Wachstum der Brechungsindexmodulation	44
4.3	Methode zur Phasenverschiebung des Gitters	45
4.4	Messung lichtinduzierter Längenänderungen	45
4.5	Aufbau zur Messung der Langzeitstabilität	46
4.6	Aufbau für zweidimensionale Hologramme	47
5.1	Maximal erreichbare Brechungsindexmodulation	50
5.2	Benötigte Schreibzeiten	51
5.3	Langzeitstabilität eingeschriebener Gitter	53
5.4	Stabilität holographischer Gitter in Polymermischungen	54
5.5	Vergleich unterschiedlicher Azobenzolfarbstoffe	56
5.6	Orientierungsstabilität verschiedener Azobenzolfarbstoffe . . .	56
5.7	Volumenhologramme in niedermolekularen Gläsern	58
5.8	Oberflächenreliefs auf niedermolekularen Gläsern	59
5.9	Multiplexing von 20 holographischen Gittern	62
5.10	Verteilung der Beugungseffizienzen von 20 Hologrammen	63
5.11	Entwicklung der Hologramme während der Schreibvorgänge . .	64
5.12	80 überlagerte holographische Gitter	66
5.13	200 überlagerte holographische Gitter	66
5.14	Variation der Fluenz	67
5.15	Zeitliche Relaxation überlagelter holographischer Gitter	68
5.16	Thermische Degradation von Polymer H3	70
5.17	Winkelmultiplexing in Polymermischung H3a	71
5.18	Rekonstruierte zweidimensionale Bilder	72
5.19	Veranschaulichung von Schreiben und Löschen.	74
5.20	Löschen mit <i>p</i> -polarisiertem Licht	75
5.21	Schreiben der Gitter mit alternierender Phase	76
5.22	Löschen mit gegenphasigem Gitter	77
5.23	Reduzierte Löschzeit	78
5.24	Wiederbeschreiben von Material H2a	79
5.25	Wiederbeschreiben von Material H3a	79
5.26	Relative Längenausdehnung von Material H1a	81
5.27	Relative Längenausdehnung von Material H2a	82
6.1	Abschwächung und Phasenverschiebung (Theorie)	88
6.2	Interferometer zur Messung der Phasenverschiebung	89
6.3	Abschwächung und Phasenverschiebung (Experiment)	91
7.1	AFM-Aufnahme eines der Oberflächengitter	95
7.2	Brechungsindexgitter in Polymer F3	96

7.3	Gitterhöhe bei Perfluoroalkyl-Polymeren	97
7.4	Selbstorganisierte Seitengruppen an der Oberfläche	97
7.5	Gitterhöhe bei unterschiedlichen Polymeren	99
7.6	Geometrie und Dipolmomente der Seitenketten	100
7.7	Einfluss der Perfluoroalkylketten auf die Bildung von SRGs . .	101

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Arten holographischer Gitter	9
3.1	Azobenzol- und mesogenhaltige Polymere M1a–g und M2a .	34
3.2	Mischungen mit niedermolekularen Glasbildnern	36
3.3	Polymermischungen H1a–H3a	38
3.4	Flüssigkristalline Eigenschaften der Perfluoroalkylazobenzol- Seitenkettenpolymere	39
7.1	Amplitude der Oberflächengitter	95

Kapitel 1

Einleitung

Optische Datenspeicher ermöglichen die Speicherung und den Austausch von großen Datenmengen. Da der Speicherbedarf nach wie vor ständig zunimmt, ist es stets erstrebenswert, die Kapazität von Datenträgern weiter zu erhöhen. Bei CDs und DVDs wird die Information in einer oder wenigen dünnen Schichten gespeichert. Die Datendichte wird durch die Wellenlänge des zum Schreiben und Lesen verwendeten Lichts begrenzt.

Möchte man mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich dennoch höhere Datenkapazitäten erreichen, bietet die Holographie eine Möglichkeit, das ganze Volumen eines Mediums auszunutzen. Zusätzlich zu den üblichen zwei räumlichen Dimensionen erhält man einen Winkel als dritten Freiheitsgrad. Es ist möglich, an der selben Stelle mehrere hundert Datenseiten einzuschreiben, die sich im Medium alle überlagern, aber unter verschiedenen Winkeln unabhängig voneinander wieder ausgelesen werden können. Die einzelnen Bits werden dabei nicht in einzelnen Volumenelementen gespeichert, sondern sie sind delokalisiert. Die Winkelselektivität — und damit die Anzahl der an einer Stelle einschreibbaren Hologramme — ist näherungsweise proportional zur Materialstärke. Somit ist die Kapazität proportional zum Volumen des Mediums.

Die Markteinführung holographischer Laufwerke wurde in der Vergangenheit bereits von verschiedenen Firmen angekündigt. Imation (heute InPhase) wollte die Geräte bereits im Jahr 2002 verkaufen [1]. Von der Bayer AG wurde 1999 die Marktreife holographischer Datenspeicher für das Jahr 2005 vorhergesagt [2]. Sowohl Schreib- und Lesegeräte als auch geeignete Medien für volumenholographische Datenspeicherung sind aber nach wie vor in der Entwicklung. Der Stand der Forschung wurde von Ashley *et. al.* und Hesselink *et. al.* zusammengefasst [3, 4]. Auf die aussichtsreichsten Materialklassen wird im Folgenden eingegangen.

Ein Medium für volumenholographische Datenspeicherung muss die Mög-

lichkeit bieten, den Brechungsindex oder die Absorption des Materials lokal durch Bestrahlung mit Licht zu ändern. Thermische Effekte, wie sie beim Beschreiben von CDs und DVDs verwendet werden, können für die Holographie nicht genutzt werden, da in einem holographischen Gitter keine ausreichenden lokalen Temperaturgradienten erzeugbar sind.

Für einmal beschreibbare Medien sind Photopolymere sehr erfolgversprechend. Ein Photopolymer besteht zunächst aus einer Mischung von Monomeren, einem Sensibilisator-Farbstoff, der die Polymerisation auslösen kann, und einem Lösungsmittel. Wird das Medium mit einem holographischen Lichtintensitätsgitter bestrahlt, tritt in den hellen Bereichen Polymerisation ein. Durch die geänderten Konzentrationsverhältnisse diffundieren weitere Monomere aus den dunklen in die hellen Bereiche. Das Lösungsmittel diffundiert in die entgegengesetzte Richtung. Aufgrund des Brechungsindexunterschiedes zwischen Polymer und Lösungsmittel entsteht ein Phasengitter. Das Material ist zu Beginn zähflüssig und geht durch das Beschreiben in einen festen Zustand über. InPhase Technologies berichtet, einen funktionierenden Prototypen eines Laufwerkes hergestellt zu haben, das 300 GB Daten in einem photopolymerisierbaren Medium mit 130 mm Durchmesser speichern kann [5].

Auf der Suche nach wiederbeschreibbaren Medien wurden viele Untersuchungen an photorefraktiven Kristallen und organischen Gläsern durchgeführt. Ein photorefraktives Material benötigt als Eigenschaften die Photoleitfähigkeit und einen ausgeprägten elektrooptischen Effekt. Um das Material beschreiben zu können, wird zunächst ein elektrisches Feld angelegt. Die Information wird mit Licht geschrieben. In den beleuchteten Bereichen werden Ladungsträger freigesetzt, und es tritt Photoleitung ein. Durch das angelegte elektrische Feld führt dies zu einer Ladungstrennung. Schaltet man das Licht wieder ab, wird das Material zum Isolator. Die Ladungen bleiben getrennt und die lokalen Felder sind dauerhaft. Durch den ebenfalls vorhandenen elektrooptischen Effekt verursachen diese Felder eine Änderung des Brechungsindex. Um die Information permanent zu stabilisieren, ist es zusätzlich möglich, Ladungsträgerfallen einzubauen, die z. B. durch Aufheizen des Materials aktiviert werden können. Ein wesentliches Problem für die Anwendung von organischen photorefraktiven Materialien besteht in dem Bedarf eines starken elektrischen Feldes. Insbesondere mit steigender Materialstärke sind die nötigen Spannungen schwer zu handhaben. Bei photorefraktiven Einkristallen ist es möglich, ohne externes Feld eine Ladungstrennung allein durch die Photovoltaik hervorzurufen. Die Herstellung von Einkristallen in der erforderlichen Größe und Form ist jedoch sehr kostspielig.

Eine weitere Materialklasse für wiederbeschreibbare volumenholographische Medien stellen die in dieser Arbeit untersuchten azobenzolhaltigen Po-

lymere dar. Bei diesen Materialien werden Azobenzolfarbstoffe durch Licht angeregt und umorientiert. Infolge der Anisotropie der Farbstoffe entsteht in den beleuchteten Bereichen Doppelbrechung. Bei inhomogener Beleuchtung erhält man eine räumliche Brechungsindexmodulation für polarisiertes Licht. Die Herausforderung für die Materialforschung besteht darin, Materialien zu finden, bei denen die lichtinduzierte Umorientierung hinreichend schnell erfolgt. Gleichzeitig soll die Orientierung nach dem Beschreiben dauerhaft stabil sein. Um mehrmaliges Wiederbeschreiben zu ermöglichen, sollten die Farbstoffe nicht ausbleichen. Dazu ist es erforderlich, die lichtinduzierten Prozesse zu untersuchen und so gut wie möglich zu verstehen. Weiterhin ist es notwendig, bekannte Techniken zum Schreiben, Lesen und Löschen von Hologrammen auf die Erfordernisse der Materialklasse abzustimmen und zu optimieren.

In der Vergangenheit wurden bereits viele Untersuchungen an azobenzolhaltigen Polymerfilmen von einigen μm Dicke durchgeführt. Ein häufiges Problem bestand darin, dass sich zusätzlich zu den erwünschten Volumen hologrammen Reliefs auf der Oberfläche der Polymerfilme entwickelten. Da diese Oberflächengitter dünn sind (meist unter einem Mikrometer dick) und der Brechungsindexunterschied zwischen Luft und Polymer groß ist, beugen sie das Licht unter einem weiten Winkelbereich stark. Somit wird durch ein hohes Untergrundsignal die Winkelselektivität der Volumen hologramme zu nichte gemacht. Zudem stellte die Herstellung geeigneter Proben mit einer für Anwendungen notwendigen Dicke im Bereich von etwa 1 mm ein Problem dar. Wegen der starken Absorption der Azobenzolfarbstoffe kann das Laserlicht üblicherweise nicht sehr weit in das Material eindringen. Nachdem der Absorptionskoeffizient von der Wellenlänge des Lichtes abhängt, ist es prinzipiell möglich, einen Farbstofflaser zu verwenden und dessen Wellenlänge so auf den Rand der Absorptionsbanden des Materials einzustellen, dass die gewünschte optische Dichte von etwa 0,5 erreicht wird [6,7]. Da aber für technische Anwendungen nur Dioden- oder Festkörperlaser in Frage kommen und diese nur bei diskreten Wellenlängen wie 515 oder 532 nm zur Verfügung stehen, ist diese Methode ungeeignet. In den zitierten Artikeln werden keine Angaben zu wichtigen Fragen wie der Stabilität der geschriebenen Information und der Ursache eines rätselhaften Untergrundsignals bei winkelabhängigen Messungen gemacht, daher ist unklar, ob weitere Probleme auftraten. Die genaue Struktur des Materials wurde ebenfalls nicht angegeben.

Es muss also ein Weg gefunden werden, die Azobenzolfarbstoffe im holographischen Medium zu verdünnen. Die Konzentration der Farbstoffe ist ohnehin viel höher, als für die Informationsspeicherung erforderlich. Das beste Ergebnis wurde bisher von Minabe *et. al.* erreicht. Ein azobenzolhaltiges Homopolymer wurde mit einem chemisch sehr ähnlichen, aber transparenten

Homopolymer gemischt [8]. Es gelang auch, Daten einzuschreiben. Über die Langzeitstabilität der gespeicherten Daten wurden keine Angaben gemacht. Es ist anzunehmen, dass diese durch die Verdünnung der Farbstoffe verloren geht. Stabilität — bei gleichzeitig schneller lichtinduzierten Orientierbarkeit — wurde bisher nur in flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren erreicht. Die Seitenketten stabilisieren sich in der flüssigkristallinen Phase gegenseitig und können unterhalb des Glaspunktes nur durch Photoisomerisation umorientiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wird das Potential von azobenzolhaltigen Diblockcopolymeren und deren Mischungen mit Polystyrol für Anwendungen als volumenholographische Medien untersucht. Bei Blockcopolymeren tritt Mikrophasenseparation auf. Dadurch wird zum einen makroskopischer Materialtransport und die Ausbildung unerwünschter Oberflächenreliefs verhindert [9]. Zum anderen erlauben Blockcopolymere eine makroskopische Verdünnung der Farbstoffe auf jede beliebige Konzentration unter Beibehaltung einer hohen lokalen Konzentration in den eingeschlossenen Mikrophasen. Ein Ziel der Untersuchungen ist es, herauszufinden, ob durch die hohe lokale Konzentration die Ausbildung von Flüssigkristallinität in der Minoritätsphase von Blockcopolymeren — und damit Stabilität der eingeschriebenen Information — möglich ist. Weiterhin wird das Verhalten der Materialien beim Einschreiben überlagerter Hologramme untersucht und ein Verfahren zum optischen Löschen und Wiederbeschreiben entwickelt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Holographie

Licht ist eine elektromagnetische Welle und kann durch Betrag, Phase und Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes beschrieben werden. Klassische zweidimensionale Abbilder realer Objekte wie Zeichnungen oder Fotografien geben die Intensitätsverteilung, also lediglich den Betrag der Feldstärke, wieder. Dagegen ist Holographie eine Methode, mit der neben dem Betrag auch die Phase der ursprünglichen Welle rekonstruiert wird. Durch die räumliche Verteilung der Phase sind die Wellenfronten und damit die Ausbreitungsrichtung des Lichts festgelegt. Ein ebenes holographisches Medium kann also Licht, das ursprünglich von einem dreidimensionalen Objekt kam, so rekonstruieren, dass die Aufnahme tatsächlich dreidimensional erscheint.

Die Holographie wurde 1948 von D. Gabor entwickelt [10], wofür er 1971 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde. Das ursprüngliche Ziel Gabors war es, die Abbildungsfehler eines Transmissionselektronenmikroskops zu korrigieren, indem er mit einem Elektronenstrahl ein Hologramm aufnahm, das Hologramm anschließend mit sichtbarem Licht rekonstruierte und die Abbildungsfehler der Elektronenlinsen mit optischen Komponenten kompensierte. Seither wurde die Holographie weiterentwickelt. Insbesondere durch die Erfindung des Lasers konnte die Qualität holographischer Aufnahmen wesentlich verbessert werden, da für die Aufnahme eine kohärente Lichtquelle notwendig ist.

Die Polarisationsrichtung wird von einem Hologramm nicht notwendigerweise rekonstruiert. Für die meisten Anwendungen ist dies auch nicht erforderlich. Manche holographische Medien können jedoch auch die Polarisation aufzeichnen und wiederherstellen. Durch die Benutzung einer kohärenten Lichtquelle geht die Farbinformation des Objektes verloren. Hologramme in

Echtfarben können allerdings analog zur Farbfotografie durch Verwendung mehrerer diskreter Wellenlängen erzeugt werden.

2.1.1 Schreiben und Lesen von Hologrammen

Erzeugung

Zum Schreiben eines Hologramms wird kohärentes Licht in zwei Teilbündel aufgespalten. Ein Teilstrahl, der Referenzstrahl, wird direkt auf das holographische Medium gelenkt. Der zweite Teilstrahl, der Objektstrahl, beleuchtet das aufzunehmende Objekt. Dieses Objekt transmittiert, reflektiert oder streut das Licht in einer Weise, dass es indirekt ebenfalls auf das Medium fällt. Sowohl im Weg des Referenzstrahles als auch in demjenigen des Objektstrahles können nahezu beliebige optische Komponenten eingebaut werden. Entscheidend ist lediglich, dass beide Teilstrahlen auf dem Medium überlappen. Für Hologramme, die mit dem Auge betrachtet werden können, ist es üblicherweise erwünscht, dass die gesamte Fläche von einem Objekt ausgeleuchtet wird. Für die Anwendung als Datenspeicher ist es hingegen wünschenswert, dass die Information auf einer möglichst kleinen Fläche gespeichert wird. Ein Beispiel ist in Abb. 2.1 gezeigt. Das Objekt wird mit

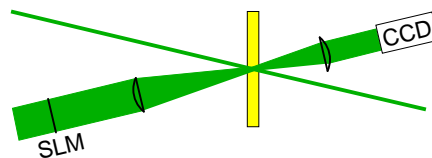
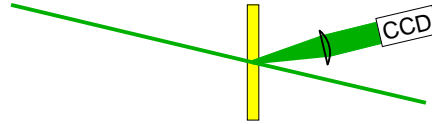


Abbildung 2.1: Schreiben eines Hologramms

einem räumlichen Lichtmodulator (SLM) erzeugt und das durch ihn transmittierte parallele Lichtbündel mit einer Linse durch das Medium fokussiert. Der Lichtmodulator und das Medium stehen in den Brennebenen der Linse. Das hat zur Folge, dass die Fourier-Transformierte des Objektes auf einem kleinen Bereich des Mediums abgebildet wird. Mit einer zweiten Linse kann dann das Licht zurücktransformiert und das Objekt scharf auf einer CCD-Kamera abgebildet werden.

Rekonstruktion

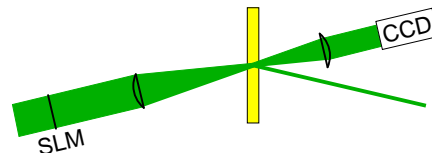
Für die Rekonstruktion der eingeschriebenen Information wird der Objektstrahl abgeschaltet und die Probe nur mit dem Referenzstrahl beleuchtet. Das Licht wird an dem Hologramm so gebeugt, als wäre der Objektstrahl

**Abbildung 2.2:** Rekonstruktion eines Hologramms

noch vorhanden (Abb. 2.2). Das Objekt wird somit weiterhin scharf auf die Kamera abgebildet. Neben der Intensitätsverteilung wird auch die ursprüngliche Phasenbeziehung der Lichtwellen wiederhergestellt. Wird ein Medium verwendet, das einen Weigert-Effekt [11] aufweist, wird sogar die Polarisierung rekonstruiert [12]. Lediglich die Intensität ist, je nach Beugungseffizienz des Gitters, entsprechend schwächer.

Korrelation

Die Holographie erlaubt es des weiteren, die Korrelation eines gespeicherten Objektes mit einem anderen zu berechnen. Zu diesem Zweck wird der Referenzstrahl abgeschaltet und mit dem Lichtmodulator im Objektstrahl ein Vergleichsobjekt, z. B. ein Suchmuster, erzeugt (Abb. 2.3). Die Intensität

**Abbildung 2.3:** Optische Korrelation

des rekonstruierten Referenzstrahls stellt ein Maß für die Korrelation zwischen dem gespeicherten Objekt und dem Vergleichsobjekt dar. Wird das in Abschnitt 2.1.5 erläuterte Winkelmultiplexing verwendet, ist sogar die Korrelation einer Suchmaske mit mehreren eingeschriebenen Objekten gleichzeitig möglich.

2.1.2 Holographische Gitter

Für die Interferenz zweier ebener Wellen mit den elektrischen Feldern \vec{E}_1 und \vec{E}_2 gilt allgemein

$$\vec{E}_{ges} = \vec{E}_1 e^{i\varphi} + \vec{E}_2 e^{-i\varphi}, \quad (2.1)$$

wobei

$$\varphi = \frac{\pi x}{\Lambda}, \quad (2.2)$$

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \quad (2.3)$$

und

- Λ : Gitterperiode,
- λ : Vakuumwellenlänge des Lichts,
- n : Brechungsindex des Mediums,
- θ : Hälfte des Winkels zwischen den Strahlen (im Medium)

bezeichnen. Die Lage des Koordinatensystems ist in Abb. 2.4 erläutert.

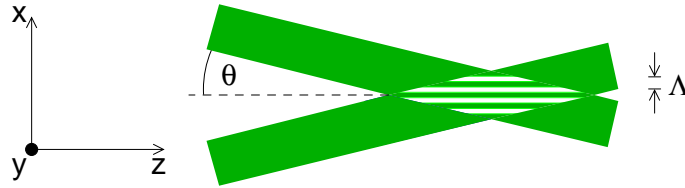


Abbildung 2.4: Interferenz zweier Laserstrahlen

Setzt man die Werte für zwei Lichtwellen gleicher Intensität und unterschiedlicher Polarisation in Gl. 2.1 ein, erhält man die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Ortsabhängigkeiten der Feldstärken \vec{E}_0 . Die vollständige Wellenfunktion lautet

$$\vec{E}_{ges}(x, y, z, t) = \vec{E}_0(x) \exp \left[i \left(\frac{2\pi n z \cos \theta}{\lambda} - \omega t \right) \right]. \quad (2.4)$$

Bei der Interferenz zweier s^1 - oder zweier p^2 -polarisierter Lichtstrahlen entstehen Intensitätsgitter. In einem Intensitätsgitter ist die Polarisationsrichtung über das ganze Gitter konstant, und die Intensität ist periodisch moduliert. Werden ein s - und ein p -polarisierter Strahl, zwei Strahlen, die

¹senkrecht zu der durch die Strahlen aufgespannten Ebene

²parallel zu der durch die Strahlen aufgespannten Ebene und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung

$\pm 45^\circ$ relativ zur Einfallsebene polarisiert sind, oder zwei gegenläufig zirkular polarisierte Strahlen ($r:l$) zur Interferenz gebracht, entstehen Polarisationsgitter. In diesen Fällen ist die Intensität konstant, aber die Polarisationsrichtung variiert.

Pol.	\vec{E}_0/E_1	0	$\frac{\Lambda}{4}$	$\frac{\Lambda}{2}$	$\frac{3\Lambda}{4}$	Λ
s:s	$\begin{pmatrix} 0 \\ 2 \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}$	\updownarrow	\updownarrow	.	\updownarrow	\updownarrow
p:p	$\begin{pmatrix} 2 \cos \theta \cos \varphi \\ 0 \\ -2i \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix}$	\leftrightarrow	\leftrightarrow	.	\leftrightarrow	\leftrightarrow
s:p	$\begin{pmatrix} \cos \theta e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} \\ \sin \theta e^{-i\varphi} \end{pmatrix}$	\nearrow	\bigcirc	\nwarrow	\bigcirc	\nearrow
$\pm 45^\circ$	$\sqrt{2} \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \\ i \sin \varphi \\ -i \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix}$	\leftrightarrow	\bigcirc	\updownarrow	\bigcirc	\leftrightarrow
r:l	$\sqrt{2} \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \\ -\sin \varphi \\ -i \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix}$	\leftrightarrow	\nwarrow	\updownarrow	\nearrow	\leftrightarrow

Tabelle 2.1: Holographische Gitter, die durch Interferenz zweier linear oder zirkular polarisierter ebener Wellen entstehen. Die schematischen Darstellungen der Polarisation gelten für den Grenzfall $\theta \rightarrow 0$. Die Punkte in den Fällen s:s und p:p stehen für Dunkelheit. Anders als in der vorangegangenen Abbildung sind hier x nach rechts und y nach oben aufgetragen.

In den Fällen $\pm 45^\circ$ und $r:l$ variiert die Polarisation des Interferenzmusters beide Male zwischen s und p . Der Unterschied besteht im Übergang zwischen den beiden Extremwerten. Bei den gegenläufig zirkular polarisierten Strahlen ist der Zwischenzustand schräg linear polarisiertes Licht, während der Übergang bei der Kombination $\pm 45^\circ$ über zirkuläre Polarisation erfolgt. Die experimentelle Realisierung von gegenläufig zirkular polarisierten Strahlen ist mit etwas mehr Aufwand verbunden, da zwei zusätzliche $\lambda/4$ -Plättchen, die auf die verwendete Wellenlänge abgestimmt sind, benötigt werden.

Werden ein s - und ein p -polarisierter Strahl überlagert, kann ein Gitter mit der halben Periode entstehen, wenn ein lichtinduzierter physikalischer Prozess nur zwischen Polarisierungen senkrecht und parallel zum Gittervektor unterscheidet. Ein Beispiel ist die Oberflächenreliefbildung auf azobenzolhaltigen Polymeren. Die Orientierung der Farbstoffe im Volumen der selben Materialien hat jedoch eine Modulation mit der vollen Periode.

2.1.3 Beugung an dicken Gittern

Die Beugung von Licht an dicken homogenen planparallelen Absorptions- und Brechungsindexgittern in Abhängigkeit von Winkel und Wellenlänge des einfallenden Strahls wurde von Kogelnik [13] analytisch berechnet und von Montemezzani und Zgonik [14] auf inhomogene Gitter erweitert. Die Lösung für den Spezialfall eines homogenen Brechungsindexgitters lautet

$$\eta = \frac{\sin^2 \sqrt{\nu^2 + \xi^2}}{1 + \xi^2/\nu^2}, \quad (2.5)$$

wobei

$$\nu = \frac{\pi d n_1}{\lambda \sqrt{c_S \cos \theta}}, \quad (2.6)$$

$$\xi = \frac{\pi d \Delta \theta \sin(\psi - \theta_0)}{\Lambda c_S}, \quad (2.7)$$

$$c_S = \cos \theta - \frac{\lambda \cos \psi}{n_0 \Lambda} \quad (2.8)$$

und

- η : Beugungseffizienz,
- d : Dicke des Gitters,
- θ : Einfallswinkel des Lichts (im Medium),
- θ_0 : Einfallswinkel, bei dem die Braggbedingung erfüllt ist,
- $\Delta \theta$: Abweichung vom Braggwinkel ($\Delta \theta = \theta - \theta_0$),
- ψ : Neigung des Gitters,
- Λ : Gitterperiode,
- λ : Vakuumwellenlänge des Lichts,
- n_0 : Durchschnittlicher Brechungsindex des Mediums,
- n_1 : Amplitude der ersten räumlichen Fourierkomponenten des Brechungsindex

bezeichnen. Sämtliche Winkel sind im Medium gemessen. Die Brechung an der Oberfläche muss also für θ , θ_0 und $\Delta \theta$ noch zusätzlich berechnet werden. Die Neigung ψ ist als Winkel zwischen dem Gittervektor und der Oberflächennormalen definiert. Auch der Einfallswinkel θ ist relativ zur Oberflächennormalen gemessen. Die verwendeten Variablen sind über die Bragg-Bedingung

$$2 n_0 \Lambda \cos(\psi - \theta_0) = \lambda \quad (2.9)$$

verknüpft.

Bei der Herleitung der Gleichungen wird angenommen, dass neben der Transmission nur die erste Beugungsordnung auftritt, also ein dickes Gitter

vorliegt, und die Bragg-Bedingung für keine der höheren Ordnungen näherungsweise erfüllt ist. Außerdem muss die Variation des Brechungsindex klein gegenüber dem mittleren Brechungsindex sein ($n_1 \ll n_0$).

Für den Fall, dass das Gitter senkrecht zur Oberfläche orientiert ist ($\psi = 90^\circ$), lassen sich die Gleichungen 2.6–2.8 vereinfachen zu

$$\nu = \frac{\pi d n_1}{\lambda \cos \theta}, \quad (2.10)$$

$$\xi = \frac{\pi d \Delta \theta \cos \theta_0}{\Lambda \cos \theta}. \quad (2.11)$$

In Abb. 2.5 ist der Verlauf von Gl. 2.5 für einige verschiedenen Gitterdicken dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die maximale Beugungseffizienz mit zunehmender Dicke des Gitters ansteigt. Eine größere Dicke verursacht ebenfalls eine niedrigere Halbwertsbreite der Beugungseffizienz bezüglich des Winkels. Die hohe Winkelauflösung bei dicken Gittern kann verwendet werden, um an der selben Stelle mehrere Gitter unter verschiedenen Winkeln einzuschreiben und unabhängig voneinander wieder auszulesen.

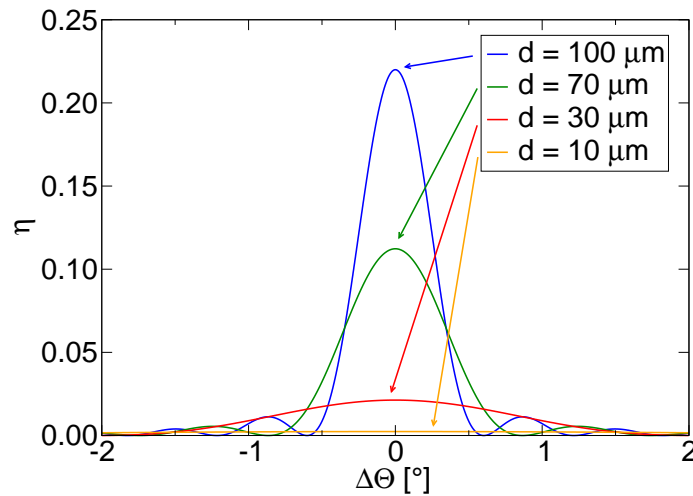


Abbildung 2.5: Effizienz der ersten Beugungsordnung in Abhängigkeit der Abweichung vom Bragg-Winkel für Gitter unterschiedlicher Dicke. Für alle Kurven gelten die Werte $n_1 = 10^{-3}$, $\lambda = 685 \text{ nm}$, $\Lambda = 1 \text{ μm}$, $\psi = 90^\circ$.

Die Bedeutung der Parameter n_0 und n_1 ist in Abb. 2.6 veranschaulicht. n_0 ist der Mittelwert einer periodischen räumlichen Variation des Brechungsindex. Die Amplitude der ersten Fourier-Komponenten, also der Grundschwingung, wird mit n_1 bezeichnet und bestimmt die Beugung in die erste Ordnung. Die höheren Fourier-Komponenten haben auf die Beugung in die

erste Ordnung keinen Einfluss. Die Bestimmung der Differenz zwischen maximalem und minimalem Brechungsindex oder der vollständigen räumlichen Modulation ist daher allein mit der Kenntnis der ersten Beugungsordnung nicht möglich.

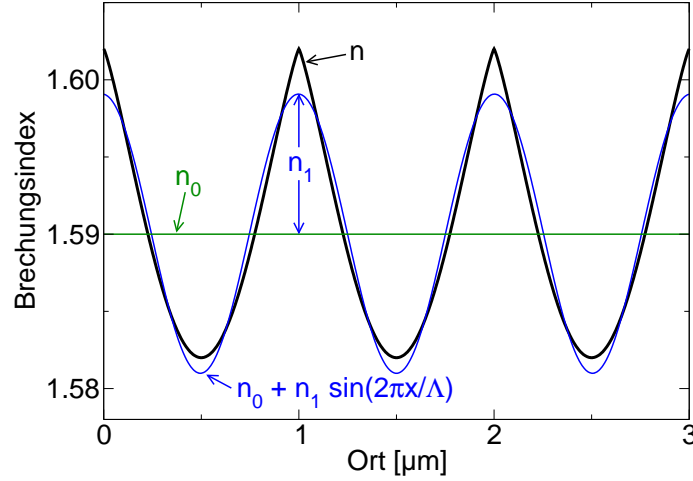


Abbildung 2.6: Typische Variation des Brechungsindex n als Funktion des Ortes in einem mit s -Polarisation geschriebenen Gitter (dicke Linie). Durch Messen der Beugungseffizienz kann die Amplitude der ersten räumlichen Fourier-Komponente n_1 ermittelt werden.

Für den Spezialfall, dass der Gittervektor senkrecht auf der Oberfläche steht und die Bragg-Bedingung erfüllt ist ($\psi = 90^\circ$ und $\Delta\theta = 0 \Rightarrow \xi = 0$), gilt

$$\eta = \sin^2 \nu = \sin^2 \left(\frac{\pi d n_1}{\lambda \cos \theta} \right). \quad (2.12)$$

Im Grenzfall kleiner Brechungsindexmodulationen kann genähert werden

$$\eta \approx \left(\frac{\pi d n_1}{\lambda \cos \theta} \right)^2, \quad (2.13)$$

was identisch zur Lösung für den Fall dünner Gitter in Gl. (2.19) ist.

Die vollständige winkelabhängige Funktion Gl. (2.5) kann für kleine Beugungseffizienzen ($\nu \ll 1$) durch

$$\eta = \nu^2 \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \quad (2.14)$$

angenähert werden. Diese Form wird für analytische Rechnungen in den Abschnitten 2.1.5 und 6.2 benötigt.

2.1.4 Beugung an dünnen Gittern

Die Beugungseffizienzen von dünnen Brechungsindexgittern wurden von Magnusson und Gaylord [15] berechnet. Eine Untersuchung über die Fehler der Theorien für dicke bzw. dünne Gitter wurde ebenfalls durchgeführt [16].

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten dünnen Gittern handelt es sich um Oberflächenreliefs auf azobenzolhaltigen Polymeren. Falls die Brechungsindexmodulation im Polymer so klein ist, dass die Beugung im Wesentlichen vom Oberflächengitter verursacht wird, und falls die Modulation der Oberfläche sinusförmig ist, gilt der von Magnusson und Gaylord berechnete Fall eines sinusförmigen Gitters. Da im Grenzfall dünner Gitter nur die ortsabhängige Modulation der Phasenverschiebung entscheidend ist, spielt es keine Rolle, ob der Brechungsindex oder die Materialdicke variiert.

Die Beugungseffizienz für die erste Beugungsordnung lautet

$$\eta = J_1^2(2\gamma), \quad (2.15)$$

wobei

$$\gamma = \frac{\pi d n_1}{\lambda \cos \theta} \quad (2.16)$$

bzw. als direkte Funktion der Filmdickenvariation

$$\gamma = \frac{\pi d_1 (n - 1)}{\lambda \cos \theta} \quad (2.17)$$

gilt und

- J_1 : Besselfunktion erster Ordnung,
- d : Dicke des Gitters,
- n_1 : Amplitude der Brechungsindexmodulation,
- λ : Vakuumwellenlänge des Lichts.
- θ : Einfallswinkel des Lichts (im Medium),
- d_1 : Amplitude der Filmdickenvariation,
- n : Brechungsindex des Polymers,

sind. Hierbei ist zu beachten, dass die Differenz zwischen Berg und Tal des Oberflächengitters $2d_1$ beträgt. Der Einfallswinkel ist — wie auch bei der Berechnung für dicke Gitter im letzten Abschnitt — im Gitter gemessen. Die Reihendarstellung der Besselfunktion erster Ordnung lautet

$$J_1(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \left(\frac{x}{2}\right)^{2k+1}}{k!(k+1)!} = \frac{x}{2} - \frac{x^3}{16} + \frac{x^5}{384} - \frac{x^7}{18432} + \dots \quad (2.18)$$

Für den Grenzfall kleiner Modulationen können die Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden, und die Beugungseffizienz lautet

$$\eta \approx \left(\frac{\pi d n_1}{\lambda \cos \theta} \right)^2. \quad (2.19)$$

Das Ergebnis für diesen Grenzfall ist identisch zu der Lösung für dicke Gitter [vgl. Gl. (2.13)].

2.1.5 Multiplexing

Die Eigenschaft dicker Gitter, dass nur dann Beugung auftritt, wenn die Bragg-Bedingung näherungsweise erfüllt ist, kann dazu genutzt werden, mehrere Hologramme an der selben Stelle einzuschreiben und unabhängig voneinander wieder auszulesen, da deren Rekonstruktion auf Beugung beruht. Dabei gibt es verschiedene technische Realisierungen, wie die Bragg-Bedingungen für die einzelnen Hologramme eingestellt werden können.

Winkelmultiplexing

Benutzt man zum Einstellen der Bragg-Bedingungen den Winkel des Referenzstrahls, wird nach Gl. (2.14) die Hälfte der maximalen Beugungseffizienz für $\xi = \pm 1,39$ erreicht. Für konstantes ξ ist nach Gl. (2.7) die Abweichung vom Bragg-Winkel $\Delta\theta$ näherungsweise umgekehrt proportional zur Probendicke d (falls $\Delta\theta \ll \pi/2$ und damit $\cos \theta \approx \text{const}$). Nutzt man einen bestimmten Winkelbereich zum Schreiben von Hologrammen, ist damit die Anzahl der Hologramme, die unabhängig voneinander wieder ausgelesen werden können, direkt proportional zur Dicke des Speichermediums. Somit ist die Speicherkapazität proportional zum Volumen des Mediums.

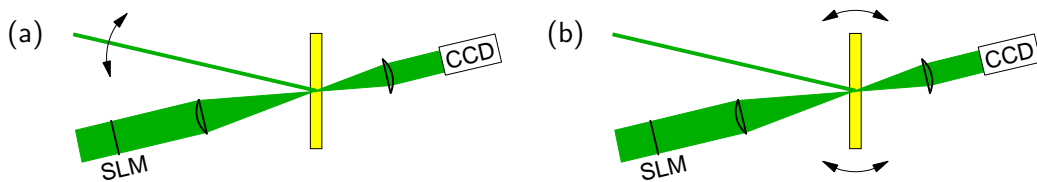


Abbildung 2.7: Winkelmultiplexing durch Drehen des Referenzstrahls (a), bzw. durch Drehen des Mediums (b).

Um Winkelmultiplexing technisch zu realisieren, kann man, wie es in Abb. 2.7 dargestellt ist, entweder den Referenzstrahl relativ zu Objektstrahl und Medium drehen (a) oder beide Strahlen fest lassen und das Medium drehen (b). Die zweite Methode hat den Nachteil, dass durch Drehen der Probe

der Objektstrahl leicht seitlich verschoben wird und sich die Bildebene des rekonstruierten Hologramms etwas verschiebt.

Möchte man alle eingeschriebenen Datenseiten auf einen bestimmten Inhalt durchsuchen, bietet die Anordnung (a) die Möglichkeit, die Korrelationen eines Suchmusters mit allen eingeschriebenen Hologrammen gleichzeitig zu berechnen. Strahlt man über den Lichtmodulator den Inhalt ein, der gesucht werden soll, werden die betreffenden Referenzstrahlen rekonstruiert, und die Intensitäten können mit einer CCD-Zeile alle gleichzeitig gemessen werden. Somit ist eine extrem schnelle Suche möglich.

Wellenlängenmultiplexing

Die Bragg-Bedingung kann im Prinzip auch mit der Wellenlänge eingestellt werden. Die Winkel zwischen den Strahlen und dem Medium bleiben dabei konstant. Da für das Wellenlängenmultiplexing ein Laser nötig ist, der über einen weiten Frequenzbereich durchstimmbar ist und ein Medium, das über den selben Bereich eine gleichmäßige Empfindlichkeit aufweist, ist diese Methode schwierig zu realisieren.

Multiplexing durch Verschieben

Wird als Referenzstrahl nicht eine ebene Welle gewählt, sondern divergentes Licht, lässt sich Multiplexing durch seitliches Verschieben des Mediums erreichen (Abb. 2.8). Da in einem divergenten Strahlbündel die Ausbreitungs-

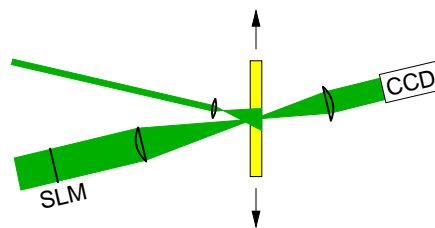


Abbildung 2.8: Ein divergenter Referenzstrahl erlaubt Multiplexing durch Verschieben des Mediums.

richtung des Lichts vom Ort abhängig ist, kann ein Verschieben des Mediums um wenige μm bereits dazu führen, dass die Bragg-Bedingung nicht mehr erfüllt ist und somit keine Beugung auftritt. Da die Ausdehnung der einzelnen Hologramme viel größer als die notwendige Verschiebung ist, können mit dieser Methode ebenfalls überlagerte Hologramme geschrieben werden. Hiermit können im Vergleich zum Winkelmultiplexing mechanische Komponenten

eingespart werden, da in einem holographischen Lesegerät die Möglichkeit der seitlichen Positionierung sowieso vorhanden sein muss.

Phasenmultiplexing

Durch Phasenkodierung des Referenzstrahls kann Multiplexing auch vollständig ohne bewegliche Elemente durchgeführt werden [17, 18]. Der Referenzstrahl wird zunächst mit einem speziellen Hologramm in eine Matrix von $N \times N$ Teilstrahlen aufgespalten. Deren Phasen werden mit einem Phasenlichtmodulator einzeln um 0 bzw. π phasenverschoben. Mit einer Linse werden sie so auf das holographische Medium abgebildet, dass dort alle Teilstrahlen näherungsweise parallele Lichtbündel sind und mit dem Objektstrahl überlappen (Abb. 2.9). Dadurch werden gleichzeitig mehrere holographische Gitter erzeugt. Bei der Rekonstruktion des Hologramms interferieren die an den einzelnen Gittern gebeugten Strahlen konstruktiv, wenn die gleiche Phasenkodierung wie beim Einschreiben verwendet wird.

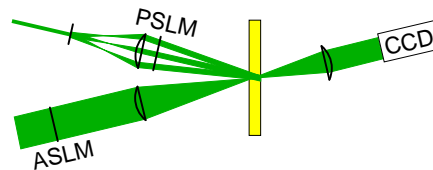


Abbildung 2.9: Der Referenzstrahl wird in mehrere Teilbündel aufgespalten, die mit einem Lichtmodulator (PSLM) einzeln phasenmoduliert und im Medium zur Interferenz gebracht werden. Der Objektstrahl wird — wie bei den übrigen Verfahren — mit einem Amplitudenlichtmodulator (ASLM) moduliert.

Damit sich die überlagerten Hologramme nicht gegenseitig beeinflussen, dürfen für die Phasenkodierung ausschließlich orthogonale³ Matrizen verwendet werden. Bei den zwei möglichen Phasenzuständen 0 und π existieren 2^N orthogonale Matrizen. Die Anzahl der überlagerbaren Hologramme wird entweder durch die Anzahl der verfügbaren orthogonalen Matrizen oder, wie auch bei allen anderen Multiplexingverfahren, durch die Bragg-Selektivität limitiert.

2.2 Azobenzol

Azobenzol wurde im Jahre 1834 von E. Mitscherlich entdeckt [19]. Es besteht aus zwei Phenylringen, die über zwei Stickstoffatome miteinander ver-

³Eine Matrix heißt orthogonal, wenn sie invertierbar ist und ihre inverse Matrix mit der Transponierten übereinstimmt.

bunden sind. Zwischen den Stickstoffatomen liegt eine Doppelbindung vor; daher ist diese Bindung nicht frei beweglich, und es existieren zwei Isomere des Moleküls. Die niedrigere Energie hat das gestreckte *trans*-Isomer (auch E-Isomer). Das gewinkelte *cis*-Isomer (auch Z-Isomer) ist der angeregte Zustand. Das *trans*-Isomer ist planar, während beim *cis*-Isomer die Phenylringe gegeneinander verdreht sind.

1899 entdeckte W. Marckwald, dass bei manchen Substanzen (Chinolinchlorid und Tetrachlorketonaphtalin) bei Belichtung eine Farbänderung eintritt, die anschließend, je nach Temperatur, schneller oder langsamer wieder verschwindet [20]. Er nannte dieses Phänomen Phototropie. Heute ist auch der Begriff Photochromie gebräuchlich. Das gleiche Phänomen wurde später von G. S. Hartley in Azobenzollösung beobachtet. Er entdeckte 1937, dass sich aus Azobenzollösung nach der Bestrahlung mit Licht, neben der bereits bekannten *trans*-Form eine weitere Form, das *cis*-Azobenzol, auskristallisieren lässt [21, 22].

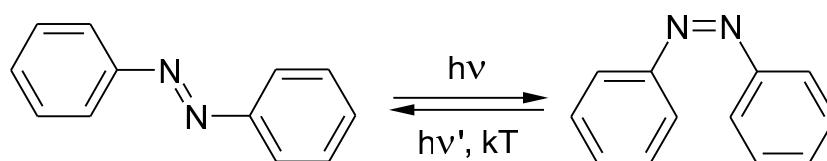


Abbildung 2.10: Die beiden Isomere von Azobenzol können durch Bestrahlen mit Licht ineinander umgewandelt werden. Die Relaxation in den *trans*-Zustand kann auch thermisch erfolgen.

Die beiden Isomere können also, wie in Abb. 2.10 dargestellt, lichtinduziert ineinander übergehen. Im Bereich der Stickstoff-Doppelbindung ist eine elektronische n, π^* -Anregung⁴ mit einem Absorptionsmaximum im Sichtbaren bei 450 nm sowie eine π, π^* -Anregung⁵ bei 320 nm im nahen UV-Bereich möglich. Beim *trans*-Azobenzol weist die n, π^* -Absorption wegen der planaren Form nur eine geringe Oszillatorstärke auf. Beim *cis*-Azobenzol ist dagegen die π, π^* -Absorption relativ schwach und die n, π^* -Absorption stark. Die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten sind für die Farbänderung verantwortlich.

Die Photoisomerisation erfolgt sowohl bei Anregung des π, π^* - als auch des n, π^* -Übergangs. Die Quantenausbeute für eine Isomerisierung ist sowohl für den Übergang *trans*→*cis* als auch für den Übergang *cis*→*trans* bei der n, π^* -Anregung etwa doppelt so hoch als bei Anregung der π, π^* -Absorption [23].

⁴Anregung eines nicht-bindenden Elektrons in ein angeregtes π -Orbital

⁵Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand einer π -Bindung in ein energiereicheres π -Orbital

Die Quantenausbeute variiert etwas mit dem Lösungsmittel. Bei einer Azobenzollösung in *n*-Hexan liegt sie für die n,π^* -Anregung und den Übergang $trans \rightarrow cis$ bei 25% und für den Übergang $cis \rightarrow trans$ bei 56%. Innerhalb der einzelnen Absorptionsbanden ist die Quantenausbeute unabhängig von der Wellenlänge [24]. Diese Quantenausbeuten liegen sehr nahe an der theoretischen Grenze. Da beide Isomerisierungen über den gleichen angeregten Zustand, die erste Singulett-Anregung, erfolgen, kann ihre Summe nicht größer als 100% sein. Azobenzol ist also ein sehr effektiver optischer Schalter.

Wegen der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten lässt sich Azobenzol durch UV-Strahlung vorwiegend in die *cis*-Form und durch sichtbares Licht vorwiegend in die *trans*-Form überführen. Die Änderung des Absorptionsspektrums eines Azobenzolderivates bei Bestrahlung mit UV-Licht ist in Abb. 2.11a gezeigt.

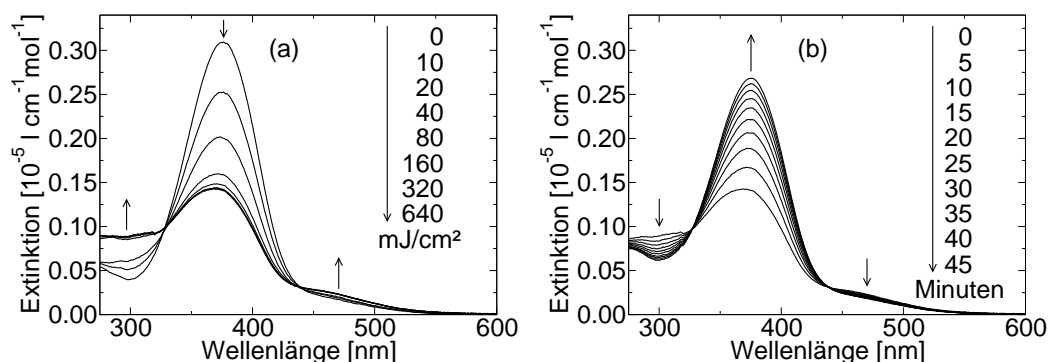


Abbildung 2.11: Änderung des Absorptionsspektrums eines Azobenzolderivates bei Bestrahlung mit UV-Licht von 365 nm Wellenlänge (a) und bei anschließender Lagerung im Dunkeln (b). Die Pfeile geben die Richtungen an, in die sich das Spektrum mit zunehmender Bestrahlungsdosis bzw. Wartezeit verändert. Konkret handelt es sich um eine 10^{-5} -molare Lösung von 4-[4-(4-Nitrophenylazo)-phenoxy]-buttersäureethylester in Tetrahydrofuran.

Neben der photochemischen Umwandlung ist auch eine thermisch aktivierte Isomerisierung möglich, wie in Abb. 2.11b ersichtlich ist. Die Geschwindigkeit der $cis \rightarrow trans$ -Relaxation hängt sehr stark von Substituenten, Lösungsmittel und Temperatur ab [22]. Bei einer Temperatur von 25 °C hat unsubstituiertes *cis*-Azobenzol in wässriger Lösung eine Halbwertszeit von 600 Stunden. Sie lässt sich durch Zugabe von Natronlauge noch erhöhen. In 4,2-molarer Salzsäure dagegen ist nach 40 Minuten bereits die Hälfte der Moleküle relaxiert. Mit einer Halbwertszeit von nur 30 Sekunden relaxiert Hydroxyazobenzol, wenn es gemeinsam mit 0,4% Methanol in Benzol gelöst ist. Die Temperaturabhängigkeit folgt der Arrhenius-Gleichung, d. h. der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit steigt linear mit dem Kehrwert der

absoluten Temperatur an. Eine Temperaturerhöhung um 20 °C führt allgemein zu einer Verzehnfachung der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus diesem Temperaturverhalten folgt eine Aktivierungsenergie von 1,0 eV.

Reines Azobenzol ist bei Raumtemperatur kristallin. Die Schmelzpunkte liegen bei 68 °C für die *trans*- und bei 71 °C für die *cis*-Form. Mischungen zeigen eutektisches Verhalten mit einem Minimum bei 41 °C. Kristallines *cis*-Azobenzol ist im Gegensatz zur gelösten Substanz bei Dunkelheit dauerhaft stabil.

2.3 Blockcopolymere

Blockcopolymere sind Polymere, die aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren bestehen. Die Monomere sind dabei nicht gemischt, sondern in Blöcken gruppiert. Das einfachste Blockcopolymer ist das Diblockcopolymer mit einer Polymerkette aus zwei Blöcken, die je eine Monomersorte enthalten.

Verschiedene Polymere sind im Allgemeinen nicht mischbar; daher tritt bei Blockcopolymeren Phasenseparation auf. Da die verschiedenen Monomere kovalent in die selbe Polymerkette eingebunden sind, entsteht Mikrophasenseparation, während das Material makroskopisch (d. h. auf Längenskalen oberhalb von 100 nm) homogen ist. Je nach Volumenverhältnis und Mischbarkeit der Komponenten entstehen unterschiedliche geordnete Strukturen (Abb. 2.12). In kleinen Bereichen des Phasendiagramms können neben den gezeigten auch noch weitere Strukturen auftreten. Die einzelnen Polymerketten erstrecken sich dabei jeweils vom Zentrum einer Phase bis zum Zentrum der anderen Phase.

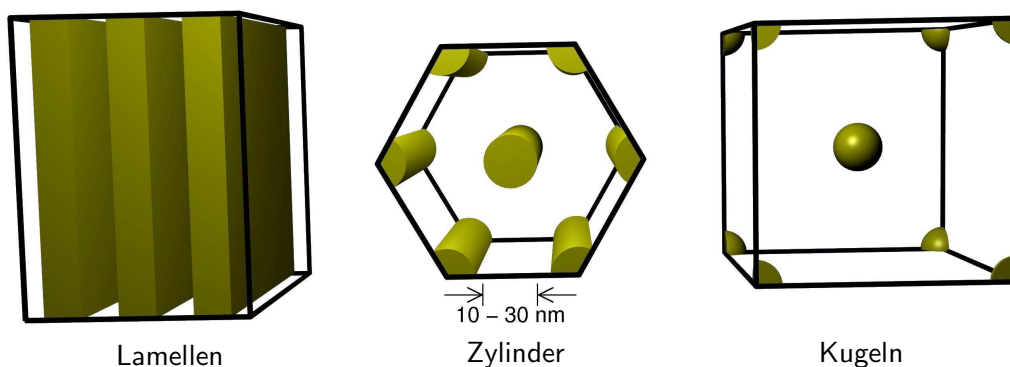


Abbildung 2.12: In Abhängigkeit des Volumenverhältnisses und der Mischbarkeit der Komponenten zeigen Diblockcopolymere Mikrophasenseparation mit unterschiedlichen geordneten Strukturen. Von links nach rechts nimmt der Anteil der dunkel gezeichneten Komponente ab.

Die Morphologie ist nach einer Kontrastierung mit RuO_4 oder OsO_4 im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sichtbar. Eine Bestimmung der Morphologie durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) ist ebenfalls möglich.

2.4 Azobenzolhaltige Polymere

Da Azobenzolkristalle bei Bestrahlung mit Licht brüchig werden und in Lösung Diffusion auftritt, muss ein Weg gefunden werden, Azobenzolmoleküle in ein festes Medium zu bringen. Dabei bietet es sich an, ein Polymer zu verwenden. Die Farbstoffe können entweder in niedermolekularer Form zugemischt [25, 26] oder direkt in die Polymerketten eingebaut werden. Polymere, die in Seitenketten Azobenzolgruppen enthalten, zeigen ebenso wie molekulares Azobenzol Photochromie. Der Effekt tritt sowohl in Lösung [27] als auch in Polymerfilmen [28] auf.

Zusätzlich zur Photochromie tritt bei wiederholtem Schalten zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Zustand Rotationsdiffusion der Azobenzolgruppen auf. Die Farbstoffe reorientieren sich, bis ihr Übergangsdipolmoment senkrecht zur Polarisationsrichtung des anregenden Laserstrahls ausgerichtet ist und daher keine elektronische Anregung mehr möglich ist⁶. Bei Anregung mit linear polarisiertem Licht orientieren sich die Farbstoffe also in einer Ebene (Abb. 2.13).

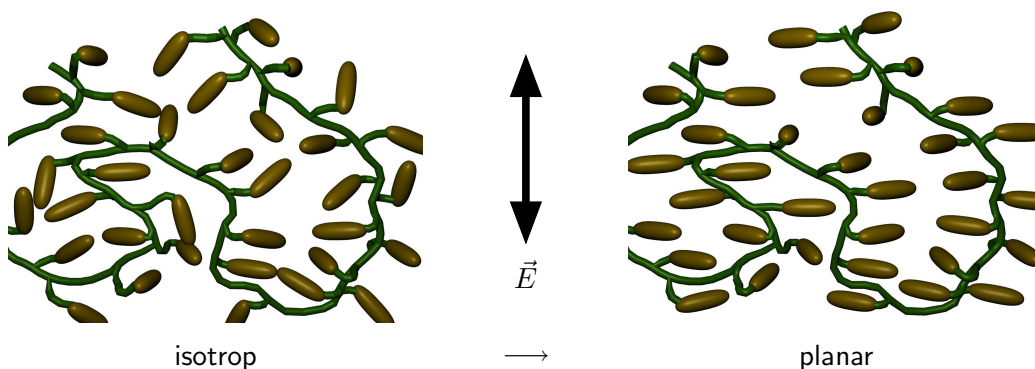


Abbildung 2.13: Bei Bestrahlung mit vertikal polarisiertem Licht werden die Farbstoffe in der horizontalen Ebene ausgerichtet.

Die Chromophorumorientierung führt in manchen azobenzolhaltigen Materialien zu lichtinduziertem Materialtransport, der durch eine Ausbildung

⁶Die Anregungswahrscheinlichkeit ist proportional zu $\cos^2 \varphi$.

von Oberflächenreliefs in Erscheinung tritt. Diese Oberflächenreliefs wurden zuerst in azobenzolhaltigen Homopolymeren entdeckt [29,30], sie treten jedoch auch in anderen azobenzolhaltigen Materialien auf. Über die treibenden Kräfte bei der Entstehung von Oberflächenreliefs gibt es mehrere zum Teil widersprüchliche Theorien [31,32]; die Ursache ist nach wie vor nicht vollständig geklärt. Für die im Hauptteil der vorliegenden Arbeit untersuchte Volumenholographie sind Oberflächenreliefs unerwünscht; in Kapitel 7 werden jedoch auch Untersuchungen zu Oberflächenreliefs vorgestellt.

Azobenzolfarbstoffe können auf verschiedene Art und Weise in Polymeren eingelagert werden. Einige Möglichkeiten sind in Abb. 2.14 veranschaulicht. Die jeweiligen Vor- und Nachteile für die Volumenholographie werden im Folgenden erläutert.

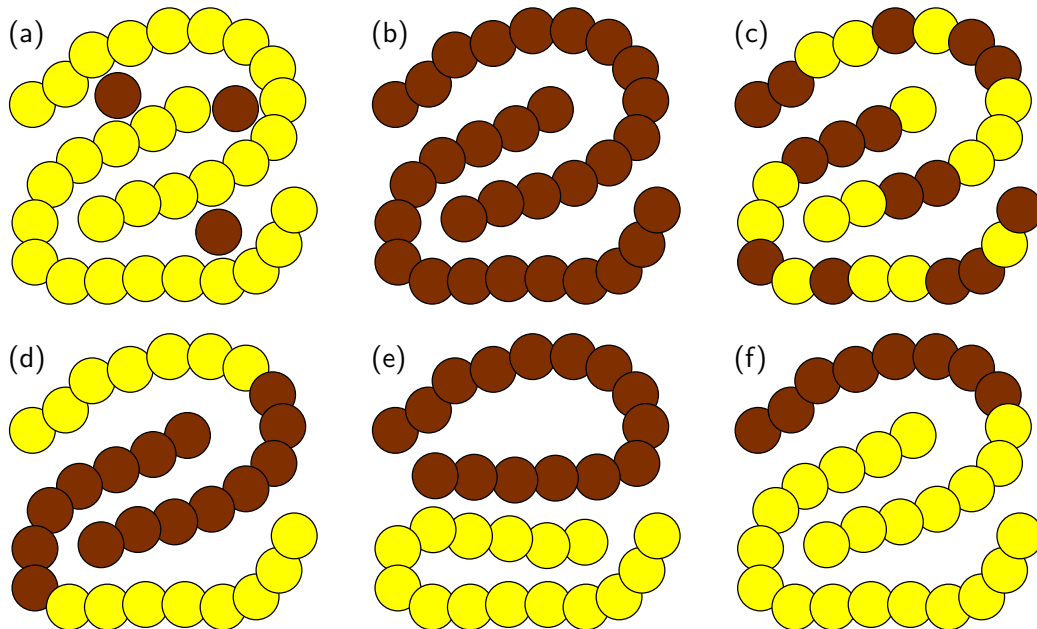


Abbildung 2.14: Verschiedene Möglichkeiten, Farbstoffe in Polymeren einzubauen. Die dunklen Kreise stellen die Farbstoffe dar. Dotiertes Polymer (a), Homopolymer (b), statistisches Copolymer (c), Blockcopolymer (d), Polymermischung (e) und Mischung mit Blockcopolymer (f).

(a) Dotierung: Ein Polymer wird mit dem niedermolekularen Farbstoff dotiert [25].

Vorteil: Schnelle Reorientierbarkeit

Nachteil: Es sind nur geringe Farbstoffkonzentrationen möglich, ohne dass Kristallisation auftritt. Beim Beschreiben kann Diffusion auftreten und damit ein Oberflächenrelief entstehen [26]. Auch ohne Licht können sich Farbstoffmoleküle infolge von Rotationsdiffusion umorientieren. Die eingeschriebene

Information ist daher höchstens einige Tage stabil.

(b) Homopolymer: Der Farbstoff wird in den Seitenketten eines Polymers eingebunden [33].

Vorteil: Langzeitstabilität der Information ist durch kooperative Reorientierung und flüssigkristalline Phasen möglich.

Nachteil: Im Allgemeinen treten Oberflächenreliefs beim Beschreiben auf. Die Farbstoffkonzentration ist zu hoch, um bei dicken Proben (1 mm) eine hinreichend niedrige optische Dichte zu erreichen.

(c) Statistisches Copolymer: Eine Mischung aus farbstoffhaltigen und transparenten Monomeren wird polymerisiert.

Vorteil: Farbstoff kann verdünnt werden. Bei ausreichender Verdünnung werden zudem Oberflächenreliefs verhindert.

Nachteil: Kein kooperativer Effekt möglich. Somit ist die eingeschriebene Information nicht stabil.

(d) Blockcopolymer: Der Farbstoff wird in einen Block eines Blockcopolymer eingebunden.

Vorteil: Keine Oberflächenreliefs durch stabile Matrix [9]. Verdünnung des Farbstoffes unter Beibehaltung des kooperativen Effekts möglich.

Nachteil: Leicht erhöhte Lichtstreuung durch Mikrophasen.

(e) Polymermischung: Ein azobenzolhaltiges Homopolymer wird mit einem anderen Homopolymer gemischt [8].

Vorteil: Verdünnung des Farbstoffes.

Nachteil: Verlust des kooperativen Effektes. Um Makrophasenseparation zu verhindern, muss ein genau abgestimmtes kompatibles Polymer verhältnismäßig aufwendig synthetisiert werden.

(f) Mischung mit Blockcopolymer: Ein azobenzolhaltiges Blockcopolymer wird mit einem Homopolymer gemischt.

Vorteil: Noch stärkere Verdünnung des Farbstoffes als beim reinen Blockcopolymer unter Beibehaltung des kooperativen Effekts.

Nachteil: Wie beim Blockcopolymer leicht erhöhte Lichtstreuung.

Von den vorgestellten Polymertypen scheinen Blockcopolymere und Mischungen ("Blends") mit Blockcopolymeren die am besten für die Volumenholographie geeigneten Azobenzolmaterialien zu sein, da sie die einzige bisher bekannte Möglichkeit bieten, Azobenzolfarbstoffe zu verdünnen und gleichzeitig Langzeitstabilität der eingeschriebenen Information zu erreichen. Oberflächenreliefs, die wegen ihrer verhältnismäßig geringen Dicke und der starken Brechungsindexdifferenz zwischen Polymer und Luft in einem sehr weiten Bereich um den Bragg-Winkel hohe Beugungseffizienz zeigen und daher

winkelselektive Volumenholographie zunichte machen, werden durch Blockcopolymere ebenfalls verhindert, wenn das Azobenzol in der Minoritätsphase vorliegt. Bisher wurde lediglich bei Blockcopolymeren die Azobenzole in der Majoritätsphase enthalten, eine Ausbildung von Oberflächenreliefs beobachtet [34].

Durch die Mikrophasenseparation wird in geringem Maß Lichtstreuung verursacht. Um Langzeitstabilität der eingeschriebenen Orientierung zu erreichen, werden üblicherweise flüssigkristalline Seitenketten-Polymere verwendet. Wie in jedem makroskopisch ungeordneten Flüssigkristall tritt auch in flüssigkristallinen Homopolymeren und statistischen Copolymeren Lichtstreuung an den Mesophasen auf. Da in Blockcopolymeren keine Fernordnung zwischen den Orientierungen in den eingeschlossenen Mikrophasen vorliegt, kann die Lichtstreuung durch die Mikrophasenseparation unter Umständen sogar reduziert werden.

Kapitel 3

Materialien

3.1 Synthese

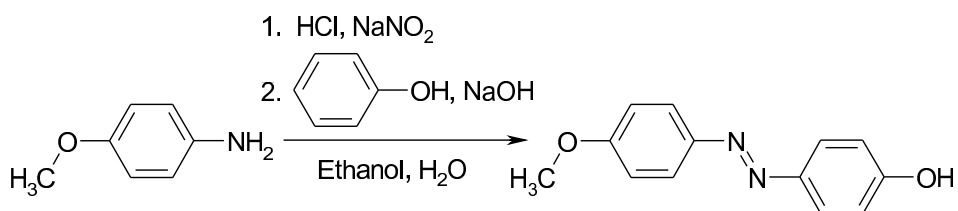
Die in dieser Arbeit untersuchten Blockcopolymere wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H.-W. Schmidt am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I synthetisiert. Die genauen Details der Synthese der Polymere sind an verschiedenen Stellen beschrieben [9, 35, 36]. Im Folgenden soll an einem Beispiel ein grober Überblick über den Syntheseablauf gegeben werden.

Es wird dabei nur auf die Reaktanden eingegangen. Für jede Reaktion sind spezielle Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, pH-Wert oder sauerstofffreie Atmosphäre notwendig, die hier der Einfachheit halber nicht erwähnt werden. Zudem muss nach jedem Syntheseschritt das entstandene Produkt von den nicht vollständig umgesetzten Ausgangsstoffen sowie eventuellen Nebenprodukten getrennt und gereinigt werden. Die dazu notwendigen Prozeduren werden ebenfalls nicht erläutert.

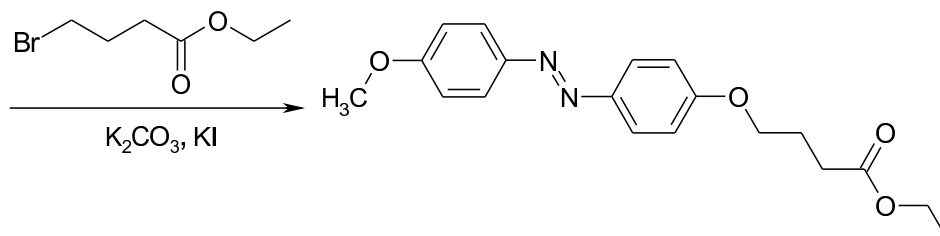
3.1.1 Synthese der Seitengruppen

Zunächst werden die chromophoren Seitengruppen synthetisiert. In Abb. 3.1 sind die Reaktionsschritte für einen Methoxyazobenzol-Farbstoff erläutert. Dabei handelt es sich um eine *Azokupplung* (1) zum eigentlichen Chromophor und die Einführung eines flexiblen Spacers mit *Williamson'scher Veretherung* (2). Schließlich folgt die Funktionalisierung zu einem reaktiven Derivat für die folgende polymeranaloge Umsetzung durch *alkalische Verseifung* (3) und *Herstellung eines Säurechlorids* (4).

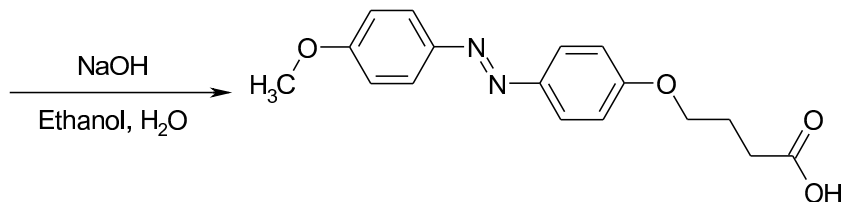
1. Azokupplung



2. Williamson'sche Veretherung



3. Alkalische Verseifung



4. Herstellung des Säurechlorids

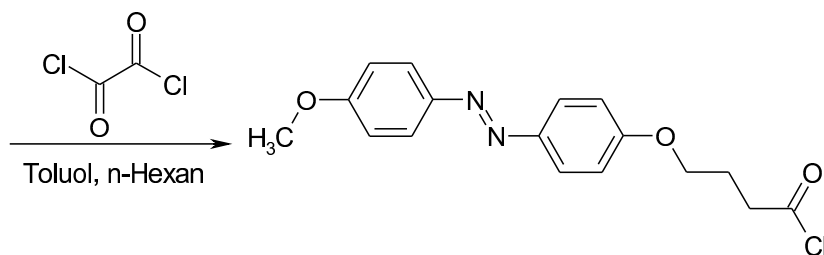


Abbildung 3.1: Synthese der Seitengruppen für das Beispiel eines Methoxyazofarbstoffes.

1. Stufe: Azokupplung zum Chromophor

p-Anisidin wird in Ethanol gelöst und Salzsäure zugegeben. Die Base Anisidin reagiert mit der Salzsäure zu einem Ammoniumsalz, welches aus der Lösung ausfällt. Das Ethanol wird im Vakuum abdestilliert, um die Lösung einzunengen. Anschließend wird salpetrige Säure zugegeben. In einer Redoxreaktion entsteht das Diazoniumsalz. Dieses wird vorsichtig zu einer alkalischen Lösung des Phenols gegeben. Beide Substanzen kuppeln zu 4-(4-Methoxyphenylazo)-phenol.

2. Stufe: Williamson'sche Veretherung

4-(4-Methoxyphenylazo)-phenol wird mit 4-Brombuttersäureethylester, Kaliumkarbonat und Kaliumiodid vermischt. Es entsteht 4-[4-(4-Methoxyphenylazo)-phenoxy]-buttersäureethylester.

3. Stufe: Alkalische Hydrolyse des Esters zur Säure

4-[4-(4-Methoxyphenylazo)-phenoxy]-buttersäureethylester wird in mit Ethanol versetzter Natronlauge gekocht. Der entstehende Dampf wird durch Abkühlen kondensiert und zurück in des Reaktionsgefäß geführt. Dabei entsteht 4-[4-(4-Methoxyphenylazo)-phenoxy]-buttersäure.

4. Stufe: Synthese des Azo-Säurechlorids aus der Säure

Als letztes wird Methoxyphenylazo-phenoxy-buttersäure in Toluol dispergiert und Oxalylchlorid zugegeben. Es entsteht eine homogene Lösung. Nach vollständiger Umsetzung werden das überschüssige Oxalylchlorid und das Toluol abdestilliert. Man erhält 4-[4-(4-Methoxyphenylazo)-phenoxy]-buttersäurechlorid.

3.1.2 Synthese der Polymere

Die Synthese der Polymerkette erfolgt durch sequentielle lebende anionische Polymerisation, wie in Abb. 3.2 gezeigt. Die anionische Polymerisation bietet die Möglichkeit, Polymere mit einer sehr schmalen Molekulargewichtsverteilung herzustellen.

In einem Glasautoklaven wird getrocknetes Cyclohexan eingeleitet. Über ein Ventil werden der Initiator *s*-Butyllithium und Dipiperidinoethan (DI-PIP) eingespritzt. Das über Dibutylmagnesium vorgetrocknete 1,3-Butadien wird in die auf dem Reaktor sitzende Bürette einkondensiert (1). Die Polymerkette hat immer ein anionisches Ende, an das sich das Li^+ -Kation bindet.

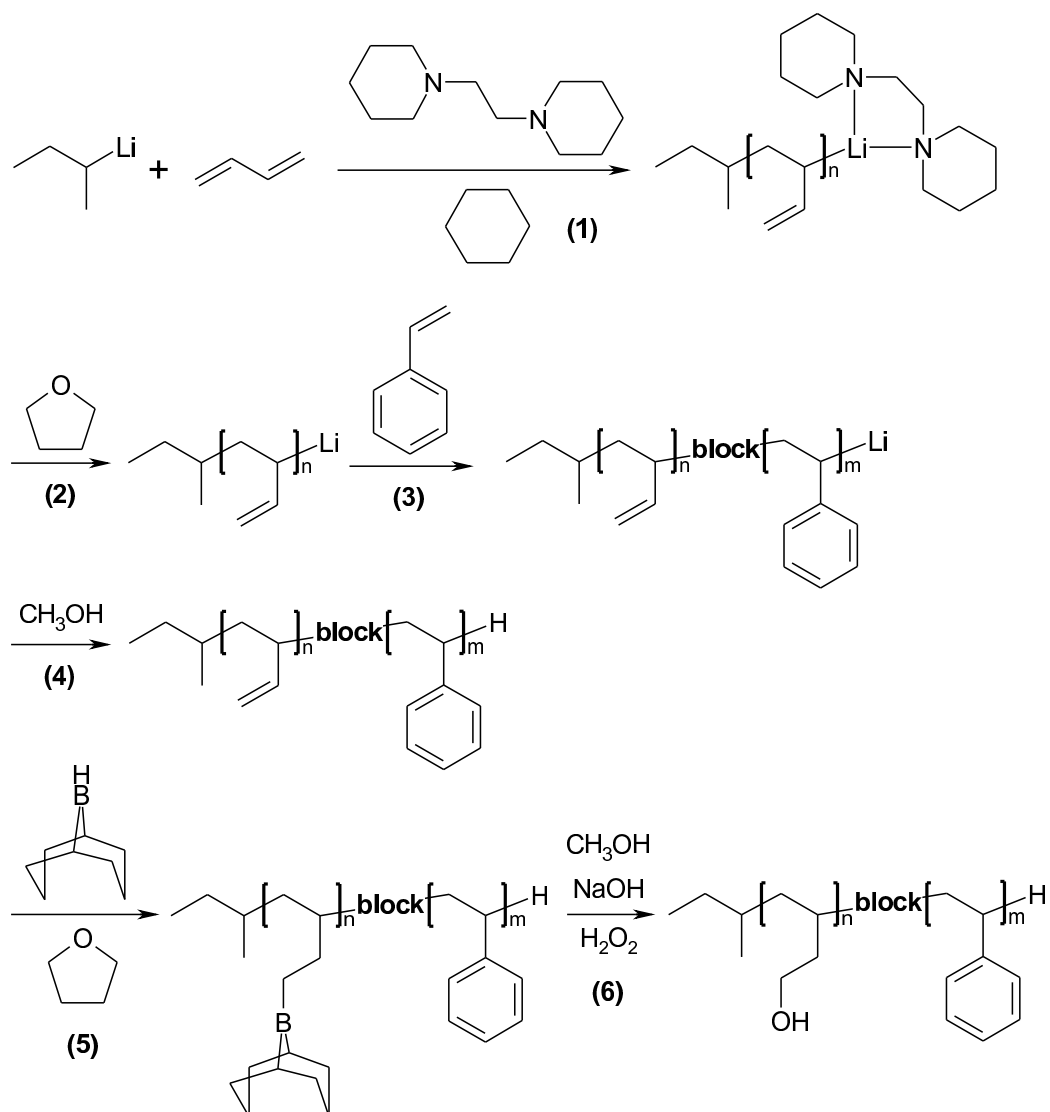


Abbildung 3.2: Sequentielle anionische Polymerisation von Poly(1,2-butadien)-*block*-polystyrol und Hydroborierung zu Poly(but-3-en-1-ol)-*block*-polystyrol.

Das Dipiperidinoethan lagert sich in einer Art und Weise an das Li^+ -Ion an, dass vorwiegend 1,2-Polybutadien und nur sehr wenig 1,4-Polybutadien entsteht.

Nach zwölf Stunden wird getrocknetes Tetrahydrofuran zugegeben (2). Das hat zur Folge, dass sich der Dipiperidinoethankomplex vom Ende der Polymerkette löst. Anschließend wird genau die benötigte Menge des gereinigten Styrols in eine Glasampulle einkondensiert und diese mittels einer Verschraubung mit dem Reaktor verbunden. Das Styrol kann so über einen Hahn am Verbindungsstück in den Autoklaven eingelassen werden (3).

Die Polymerisation wird nach zwölf Stunden mit Methanol abgebrochen, d. h. die "lebenden" Polymerketten werden an ihrem reaktiven Ende mit einem Proton abgesättigt (4). Die resultierenden toten Ketten lagern nun kein Monomer mehr an und sind somit unreaktiv. Nach Fällen der Reaktionslösung erhält man das Poly(1,2-butadien)-*block*-polystyrol als weißes Pulver.

Um die Polymere mit den Seitenketten funktionalisieren zu können, muss das Butadiensegment hydroboriert werden. Dazu wird das Polymer in Tetrahydrofuran gelöst und 9-Borabicyclo-[3,3,1]-nonan zugegeben (5). Die Borkomplexe wandeln die Doppelbindungen der Butadiensegmente in Einfachbindungen um und binden sich dort an. Mit Methanol werden die überschüssigen Borkomplexe zerstört. Danach werden Natronlauge und Wasserstoffperoxid zugegeben, um durch Oxidation Hydroxylgruppen zu bilden (6). Es entsteht Poly(but-3-en-1-ol)-*block*-polystyrol.

3.1.3 Polymeranaloge Umsetzung von Blockcopolymeren mit Chromophoren

Die Azofarbstoffsäurechloride können nun mit den hydroxyfunktionalisierten Blockcopolymeren umgesetzt werden (Abb. 3.3). Das Blockcopolymer und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in Tetrahydrofuran und etwas Pyridin gelöst. Eine Tetrahydrofuran-Lösung der Seitenketten wird tropfenweise zugegeben. Durch eine Esterbindung werden die Seitenketten an die Polymerkette gebunden.

Nach zwei Tagen wird das fertige Poly{4-[4-(4-methoxy-phenylazo)-phenoxy]-buttersäure-but-3-enyl-ester}-*block*-polystyrol durch Zugabe von Methanol ausgefällt.

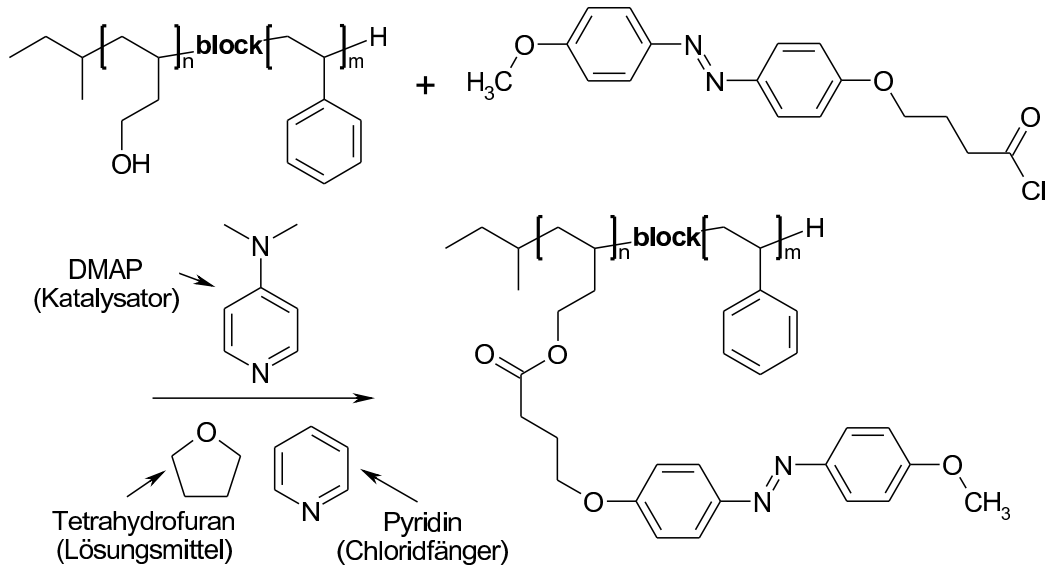


Abbildung 3.3: Anhängen der Seitenketten durch eine polymeranaloge Veresterung.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Rakeln

Polymerfilme mit einer Dicke im Bereich von 100 nm bis 20 μm lassen sich durch Rakeln auf Glassubstraten aufbringen. Dazu wird das Polymer gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Klinge auf das Substrat gestrichen. Die Filmdicke lässt sich durch die Konzentration der Lösung einstellen. Abb. 3.4 zeigt einige Hologramme, die in einem gerakelten Polymerfilm eingeschrieben wurden.

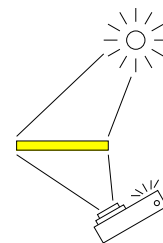
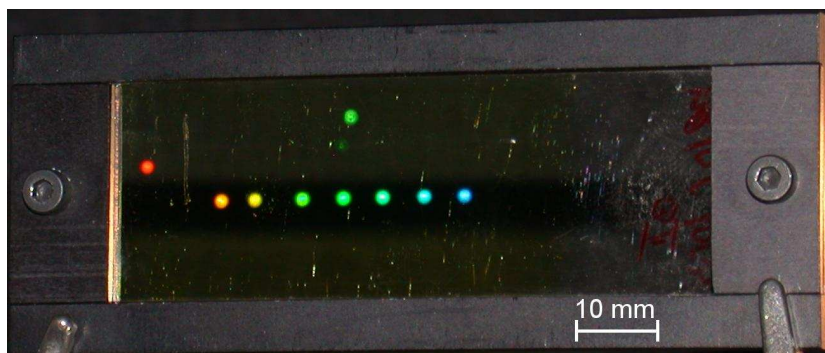


Abbildung 3.4: Erste Beugungsordnung einiger in einem gerakelten Polymerfilm eingeschriebenen Hologramme beleuchtet mit weißem Licht. Die Skizze zeigt die Anordnung von Lichtquelle, Probe und Kamera.

3.2.2 Herstellung von Polymermischungen

Von einigen Blockcopolymeren wurden Mischungen mit Polystyrol hergestellt, um die Farbstoffkonzentration zu reduzieren. Polymermischungen können entweder in Schmelze oder in Lösung hergestellt werden.

Mischung in Schmelze

Polymermischungen in der Schmelze wurden mit einem Scherextruder hergestellt. Zwei konische Schrauben drehen sich mit 40 Umdrehungen pro Minute in entgegengesetzte Richtungen in einem auf 220 °C geheizten Edelstahlbehälter. Das Material wird oben in Form von bis zu 3 mm großen Pellets eingefüllt. Die Schrauben scheren das Material und drücken es nach unten, wo es in einer Nut wieder nach oben befördert wird. Mit einem Hebel lässt sich der Materialfluss so umlenken, dass die fertige Polymermischung nach außen geführt wird.

Mischung in Lösung

Bei einigen Blockcopolymeren ergab sich das Problem, dass die Blockcopolymermelze im Extruder festklebte, anstatt sich mit dem Polystyrol zu mischen. In diesen Fällen wurde die Mischung daher in Lösung durchgeführt. Dazu wurde jeweils Polymer (Blockcopolymer und Polystyrol) in Chloroform gelöst und mit einem Taumelrollenmischgerät mehrere Tage lang gemischt. Die Mischungen wurden in Glasschälchen gegossen und das Chloroform auf einer Heizplatte bei 60–70 °C verdampft. Anschließend wurden die Polymermischungen im Hochvakuum zwei Stunden lang bei 180 °C getempert, um das restliche Lösungsmittel und Luftblasen zu entfernen.

3.2.3 Spritzguss

Die in Lösung oder Schmelze hergestellten Polymermischungen wurden im Spritzgussverfahren in eine zylindrische Form mit 25 mm Durchmesser und 1,1 mm Dicke gebracht. Dazu wurde die Spritzgussform evakuiert und auf 76 °C geheizt. Die Polymermischung wurde bei 200 °C geschmolzen und mit einem Druck von 8 bar eingespritzt. Da bei diesem Prozess durch mechanische Spannungen und Scherorientierung bereits eine erhebliche Doppelbrechung in den Polymeren entsteht (Abb. 3.5a), wurden die Proben anschließend bei 120–130 °C 20 Stunden lang im Vakuum in einer Form getempert. Danach ist die Doppelbrechung nahezu vollständig verschwunden (Abb. 3.5b). Eine normale Fotografie und Aufnahmen einer Probe mit eingeschriebenen Hologrammen sind in Abb. 3.6 gezeigt.

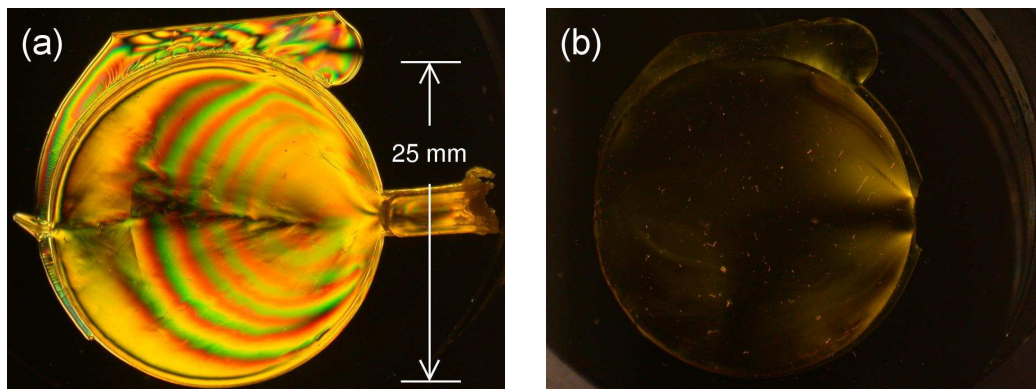


Abbildung 3.5: Spritzgussprobe nach dem Spritzgiessen (a) und nach anschließendem Tempern (b) zwischen gekreuzten Polarisatoren. Es ist zu erkennen, dass die anfänglich sehr starke Doppelbrechung durch Tempern nahezu vollständig eliminiert werden kann.

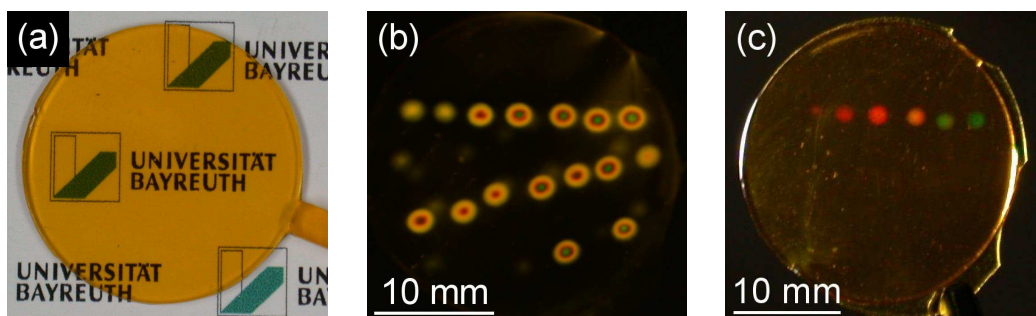


Abbildung 3.6: Foto einer Spritzgussprobe (a). Probe mit einigen eingeschriebenen Hologrammen zwischen gekreuzten Polarisatoren (b). Erste Beugungsordnung einiger dieser Hologramme (c). In allen drei Fällen wurde mit weißem Licht beleuchtet.

3.3 Struktur und Zusammensetzung

In diesem Abschnitt werden die für die holographischen Messungen verwendeten Materialien beschrieben. Für die Bezeichnung der Polymere wird, soweit möglich, auf eine auch an anderer Stelle verwendete Nummerierung zurückgegriffen, der zur Unterscheidung nur ein Buchstabe vorangestellt wird.

Die meisten zur Charakterisierung verwendeten Materialparameter sollten allgemein bekannt sein. Auf das Molekulargewicht von Polymeren wird jedoch kurz eingegangen. Polymere liegen nicht monodispers vor; daher verwendet man zur Klassifizierung zwei Arten von Molekulargewichtsangaben. Man unterscheidet zwischen dem zahlenmäßigem Mittelwert M_n (Zahlenmittel) und dem mit dem Molekulargewicht gewichteten Mittelwert M_w (Massenmittel). Für n Polymermoleküle mit den Massen m_i gilt

$$M_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i, \quad (3.1)$$

$$M_w = \frac{1}{n M_n} \sum_{i=1}^n m_i^2. \quad (3.2)$$

Den Quotienten

$$\frac{M_w}{M_n} = n \frac{\sum_{i=1}^n m_i^2}{(\sum_{i=1}^n m_i)^2} \quad (3.3)$$

bezeichnet man als Polydispersität. Im Verlauf der Synthese der Polymere tritt insbesondere bei der Hydroborierung durch Nebenreaktionen in geringem Maße Vernetzung auf. Einige Prozent der Polymere haben daher das doppelte oder das dreifache Molekulargewicht. Es gibt unterschiedliche Ansichten darüber, ob diese vernetzten Polymere bei der Berechnung der Polydispersität berücksichtigt werden sollten oder nicht. Die im Folgenden gemachten Angaben sind daher nicht einheitlich definiert. Polydispersitäten unter 1,05 werden jedoch nur durch Vernachlässigung der Vernetzung erreicht. Die Molekulargewichtsverteilung von Polymeren lässt sich durch Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Matrixunterstützte Flugzeitmassenspektroskopie (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time-of-Flight; MALDI-TOF) bestimmen.

3.3.1 Azobenzol- und mesogenhaltige Polymere

Azobenzol- und mesogenhaltige Blockcolymere mit Methoxyazobenzol-Seitenketten und methoxysubstituierten Dreikernmesogenen wurden von Carsten Frenz am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I der Universität Bay-

reuth synthetisiert [35]. Struktur und Zusammensetzung der Polymere sind in Abb. 3.7 und Tab. 3.1 erläutert.

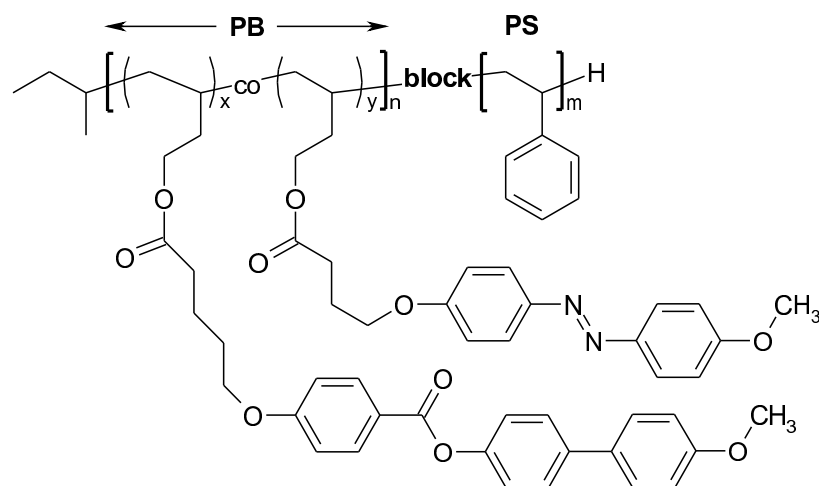


Abbildung 3.7: Chemische Struktur der Polymere **M1a–g** und **M2a**. Die Polymerkette enthält einen auf Polybutadien (PB) basierenden photoadressierbaren Block und einen Polystyrolblock (PS). Im photoadressierbaren Block sind Azobenzolfarbstoffe und nichtabsorbierende mesogene Seitenketten statistisch gemischt.

	M_n [g/mol]	M_w/M_n	w_{PS} [%]	w_{PB} [%]	mol_A [%]	mol_M [%]	T_g [°C]
M1a	56 000	1,03	89,4	10,6	100	0	62, 97
M1b	53 700	1,02	89,2	10,8	86	14	98
M1c	54 100	1,02	89,9	10,1	65	35	99
M1d	54 600	1,02	87,9	12,1	48	52	100
M1e	55 300	1,03	87,4	12,6	24	76	100
M1f	55 200	1,02	87,4	12,6	12	88	102
M1g	55 500	1,03	88,4	11,6	0	100	101
M2a	65 500	1,03	70,8	29,2	50	50	40, 99

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und thermische Eigenschaften der Blockcopolymere. M_n : Molekulargewicht; M_w/M_n : Polydispersität; w_{PS} , w_{PB} : Gewichtsanteil des Polystyrolblocks bzw. des auf Polybutadien basierenden Blocks; mol_A , mol_M : Molare Anteile der Azobenzol- bzw. Mesogensseitenketten im photoadressierbaren Block; T_g : Glaspunkt.

3.3.2 Blockcopolymere mit verschiedenen Farbstoffen

Um unterschiedliche Azobenzolfarbstoffe miteinander vergleichen zu können, wurden zusätzlich zu den in anderen Abschnitten beschriebenen Materialien zwei weitere Blockcopolymere untersucht. Bei Polymer **N1** (Abb. 3.8) wird ein Nitroazobenzol-Farbstoff verwendet. Polymer **N2** (Abb. 3.9) enthält Bisazobenzol-Seitengruppen. Die beiden Polymere wurden von Daniela Kropp synthetisiert.

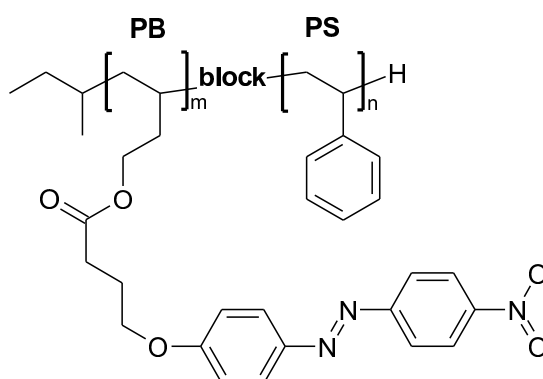


Abbildung 3.8: Struktur des Polymers **N1**. $M_n = 76\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 1,07$; $w_{AZO} = 26\%$; $w_{PS} = 74\%$ ($m = 54$; $n = 540$).

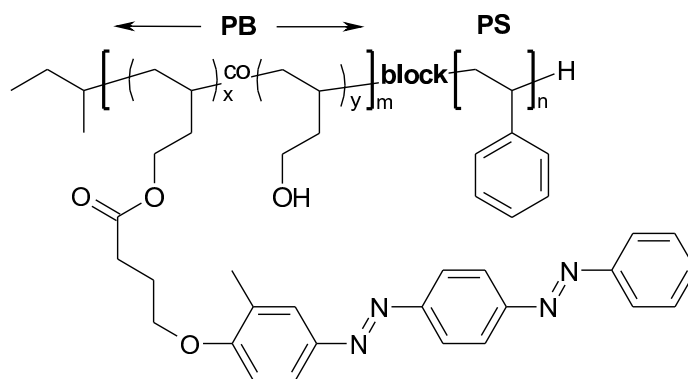


Abbildung 3.9: Struktur des Polymers **N2**. $M_n = 71\,000$ g/mol; $M_w/M_n = 1,14$; $w_{AZO} = 19\%$; $w_{OH} = 2\%$; $w_{PS} = 79\%$ ($m = 54$; $n = 540$; $x = 0,55$; $y = 0,45$).

3.3.3 Niedermolekulare Glasbildner

Azobenzolhatige niedermolekulare Glasbildner wurden von Roland Walker synthetisiert. Struktur und Zusammensetzung der untersuchten Proben sind

in Abb. 3.10, Abb. 3.11 und Tab. 3.2 aufgelistet.

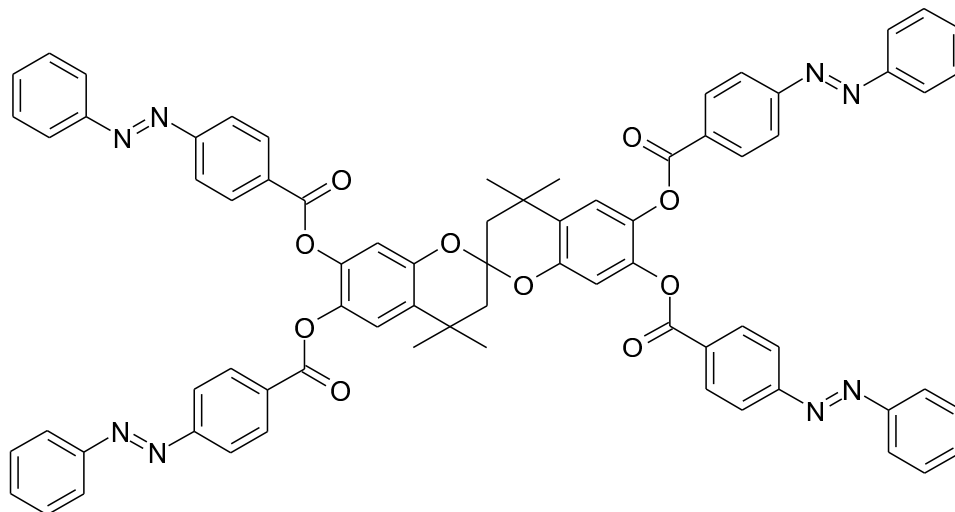


Abbildung 3.10: Vierarmiges glasbildendes Molekül **G1**. An einen Kern sind über Esterbindungen vier Azobenzolgruppen gebunden. $T_g = 109\text{ }^{\circ}\text{C}$.

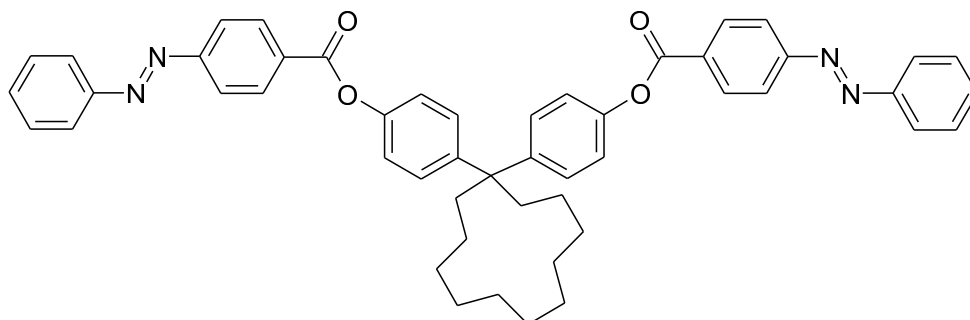


Abbildung 3.11: Zweiarmiges glasbildendes Molekül **G2**. An einen Kern, der einen C_{12} -Ring enthält, sind zwei Azobenzolgruppen gebunden. $T_g = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Probe	Azoglas		Polymer	
	gew.-%	Material	gew.-%	Material
G1a	44	G1	56	Polystyrol
G2a	46	G2	54	Polystyrol
G1b	26	G1	74	Polycarbonat

Tabelle 3.2: Zusammensetzungen der Mischungen aus niedermolekularen Glasbildnern und Polymeren.

3.3.4 Polymere für Winkelmultiplexing

Die folgenden drei Blockcopolymere wurden für das Multiplexing von Hologrammen verwendet. Es handelt sich um ein amorphes Polymer (**H1**), ein Polymer, bei dem nichtabsorbierende mesogene Seitenketten die Bildung einer flüssigkristallinen Phase auslösen (**H2**), und ein Polymer mit mesogenen Azobenzolfarbstoffen (**H3**). Bei den Polymeren **H1** und **H2** basiert der photoadressierbare Block auf Polyhydroxyethylmetacrylat (PolyHEMA), bei Polymer **H3** basiert er auf 1,2-Polybutadien (PB). Die Säurechloride der Seitenketten sowie Polymer **H3** stammen von Carsten Frenz. Die auf HEMA basierenden Blockcopolymere wurden von Daniela Kropp synthetisiert. Struktur und Zusammensetzung dieser Blockcopolymere sind in den Abbildungen 3.12–3.14 bzw. deren Bildunterschriften erläutert. Die Zusammensetzung der Mischungen sind in Tab. 3.3 aufgeführt.

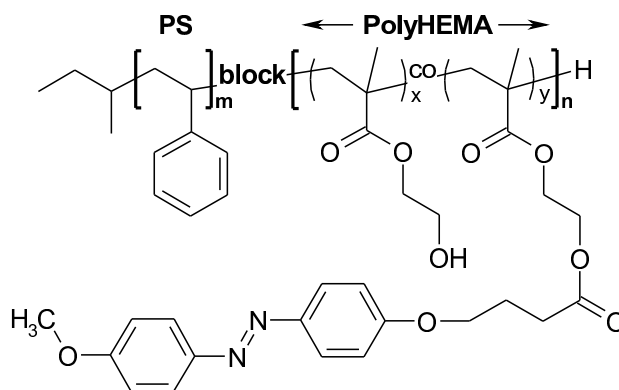


Abbildung 3.12: Struktur des Polymers **H1**. $M_n = 65\,000$ g/mol; $w_{AZO} = 10\%$; $w_{HEMA} = 5\%$; $w_{PS} = 85\%$ ($m = 528$; $n = 40$; $x = 0,4$; $y = 0,6$).

Bei den HEMA-Blöcken gelang es nicht, alle Hydroxylgruppen durch Seitenketten zu ersetzen. Ein störender Einfluss der Hydroxylgruppen auf die Orientierbarkeit der Farbstoffe wurde jedoch nicht festgestellt. Durch die beim Spritzgussverfahren unumgängliche thermische Behandlung trat bei den HEMA-basierten Polymeren Vernetzung auf. HEMA-Segmente scheinen bei hohen Temperaturen außerdem mit Cyanogruppen zu reagieren. Die methoxysubstituierten Seitenketten der Polymermischungen **H1a** und **H2a** ließen sich hingegen nach wie vor umorientieren. Ob der photoadressierbare Block auf HEMA oder auf Polybutadien basiert, hat keinen wesentlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers. Die Auswahl der Proben erfolgte lediglich nach dem Gesichtspunkt, welche Materialien eine geeignete Länge des photoadressierbaren Blocks hatten und in ausreichender Menge zur Verfügung standen.

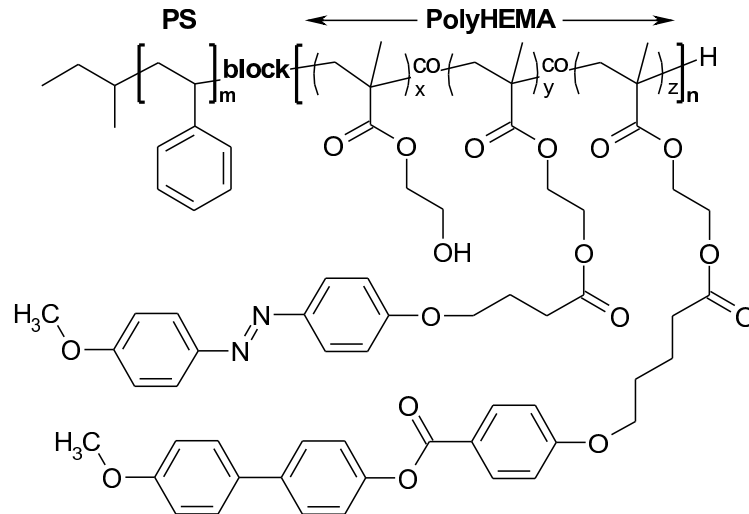


Abbildung 3.13: Struktur des Polymers **H2**. $M_n = 71\,000$ g/mol; $w_{\text{AZO}} = 8,4\%$; $w_{\text{Mesogen}} = 12,3\%$; $w_{\text{HEMA}} = 1,8\%$; $w_{\text{PS}} = 77,5\%$ ($m = 528$; $n = 40$; $x = 0,24$; $y = 0,35$; $z = 0,41$).

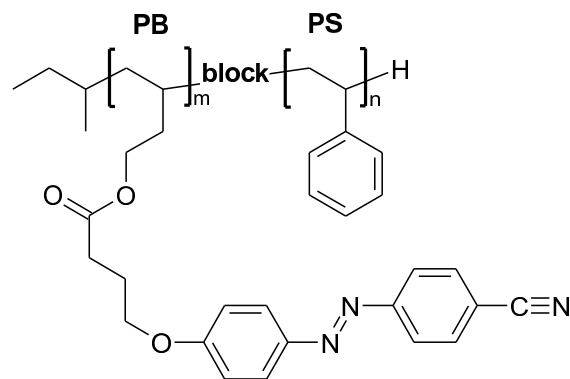


Abbildung 3.14: Struktur des Polymers **H3**. $M_n = 68\,000$ g/mol; $w_{\text{AZO}} = 17\%$; $w_{\text{PS}} = 83\%$ ($m = 31$; $n = 545$).

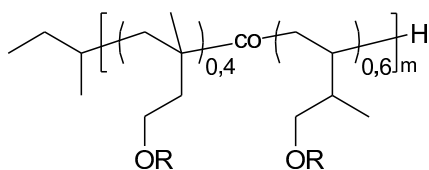
Probe	Blockcopolymer	Gew.-%	Mischung in
H1a	H1	10,9	Schmelze
H2a	H2	5,0	Lösung
H3a	H3	2,8	Lösung

Tabelle 3.3: Konzentrationen der Blockcopolymeren in den Polymermischungen. Die Blockcopolymeren **H1–H3** wurden mit Polystyrol-Homopolymer gemischt. Das Polystyrol hatte ein Molekulargewicht von $M_n = 124\,000$ g/mol und eine Polydispersität von $M_w/M_n = 2,0$. Die Mischungen werden mit **H1a–H3a** bezeichnet.

3.3.5 Perfluoroazobenzol-Polymere

Polymere mit fluorierten azobenzolhaltigen Seitenketten wurden von Fengxiang You und Marvin Y. Paik an der Cornell University hergestellt [37,38]. Die Synthese der Methoxyazobenzol-Seitenketten wurde von Daniela Kropp in Bayreuth durchgeführt.

Polymerrückgrat



- F1:** R = I, n = 4
F2a: R = I, n = 6
F2b: R = I, n = 6 (50%)
R = H (50%)
F3: R = I, n = 8
F4: R = II (Butadienbasis)
F5: R = I, n = 6 (50%)
R = II (50%)
F6: R = I, n = 8 (50%)
R = II (50%)

Seitengruppen

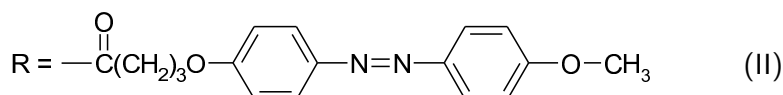
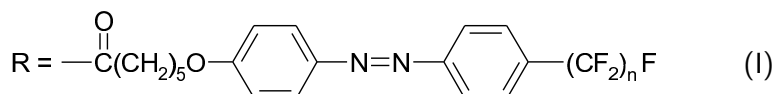


Abbildung 3.15: Strukturen der fluorierten Azobenzolpolymere. Das Polymerrückgrat basiert auf Polyisopren. Die Monomere sind im Verhältnis 40:60 auf zwei verschiedene Arten in der Polymerkette gebunden. Unabhängig von der Art ihrer Verknüpfung hängen an den Isoprensegmenten gleichermaßen die Seitengruppen (I) oder (II) gemäß der Tabelle. Bei den Seitengruppen (I) wird die Länge der Perfluoroalkylkette variiert.

Probe	n	Klärpunkt [°C]	Gitterperiode [Å]
F1	4	-	-
F2a	6	105	46
F3	8	140, 160	52

Tabelle 3.4: Klärpunkt und Gitterperiode der smektischen Phase derjenigen Polymere, die ausschließlich Perfluoroalkylazobenzol-Seitenketten enthalten.

Bei der Polymerisation von Isopren können die Monomere auf zwei unterschiedliche Arten in die Polymerkette eingebunden werden. Aus einer Monomersorte entsteht ein Homopolymer mit einem festen Verhältnis zwischen

1,2- und 3,4-Verknüpfungen. Die endständigen Doppelbindungen werden, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, durch Hydroborierung in Hydroxylgruppen umgewandelt und anschließend durch polymeranaloge Umsetzung (Abschnitt 3.1.3) Seitenketten daran angebunden.

Die Zusammensetzung der einzelnen Proben ist in Abb. 3.15 zusammengestellt. Das Molekulargewicht des ursprünglichen Polyisoprens betrug $M_n = 17\,000$ g/mol bei einer Polydispersität von $M_w/M_n = 1,10$. Um die Molekulargewichte der einzelnen Materialien zu erhalten, muss zu den 250 Isoprensegmenten die Masse der jeweiligen Seitengruppen addiert werden. Die Polymere haben damit Molekulargewichte von bis zu 200 000 g/mol (**F3**). Polymer **F4** basiert nicht wie die anderen Polymere auf Polyisopren, sondern auf Polybutadien, das sich jedoch nur um die Methylgruppen, die bei Polybutadien nicht vorhanden sind, von Polyisopren unterscheidet. Das Molekulargewicht von Polymer **F4** beträgt $M_n = 3\,700$ g/mol.

In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse von dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) aufgelistet. Die Proben **F2a** und **F3** weisen eine smektisch-A Phase auf, während Probe **F1** kein flüssigkristallines Verhalten zeigt. Der Glaspunkt konnte nicht detektiert werden. Die Polymere liegen jedoch bei Raumtemperatur in fester Form vor.

Kapitel 4

Messmethoden

4.1 Holographische Gitter

4.1.1 Grundlegender Aufbau

Holographische Gitter wurden mit dem in Abb. 4.1 gezeigten Aufbau erzeugt und vermessen. Zum Schreiben wurde ein Argon-Ionenlaser verwendet. Die Wellenlänge wurde je nach Bedarf auf 488 nm oder 514 nm einge-

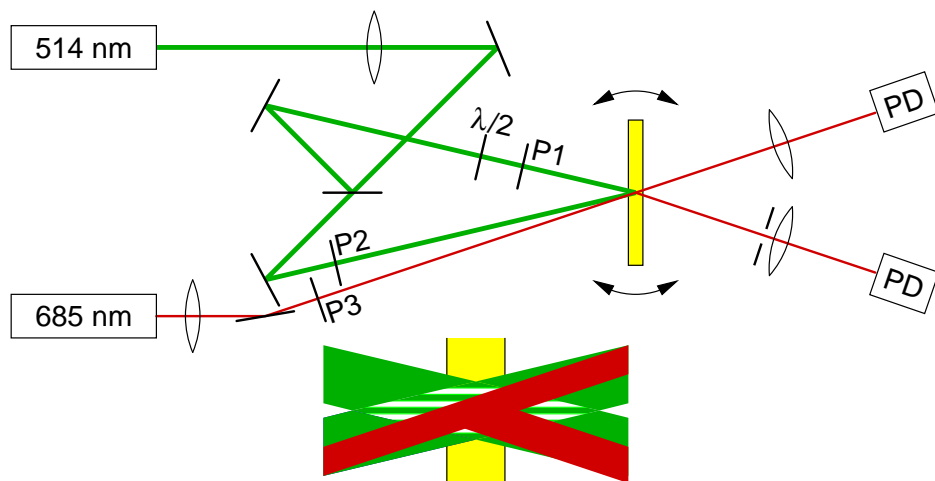


Abbildung 4.1: Aufbau zum Schreiben holographischer Gitter und zur Messung der Beugungseffizienz in Abhängigkeit von Zeit und Orientierung der Probe.

stellt. Der Resonator des Lasers enthielt ein Etalon, das für eine ausreichende Kohärenzlänge sorgte, um selbst bei einem eventuell asymmetrischen Aufbau maximalen Kontrast der durch Interferenz erzeugten holographischen Gitter zu gewährleisten. Der Laserstrahl wurde durch einen Strahlteiler aufgespal-

ten. Die beiden Teilstrahlen wurden unter einem Winkel von $\pm 14^\circ$ in der Probe zur Interferenz gebracht. Damit ergab sich je nach Wellenlänge eine Gitterperiode des Interferenzmusters von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$. Gleiche Intensitäten beider Schreibstrahlen wurden mit einer Kombination aus einem $\lambda/2$ -Plättchen¹ und einem Polarisator eingestellt.

Um die in der Probe eingeschriebenen Gitter untersuchen zu können, ohne sie dadurch zu beeinflussen, wurde ein zweiter Laser mit einer Wellenlänge außerhalb der Absorption des Materials verwendet. Hierbei kam eine Laserdiode mit einer Wellenlänge von 685 nm zum Einsatz. Je nach verwendeter Schreibwellenlänge war dabei ein Winkel von $18,8^\circ$ bzw. $19,9^\circ$ notwendig, um die Bragg-Bedingung (Gl. 2.9) zu erfüllen. Manche Materialien zeigten trotz der großen Wellenlänge einen Einfluss des Leselasers auf den Schreibprozess. Daher wurde dieser Einfluss jeweils untersucht und die Intensität hinreichend niedrig gewählt.

Die Lichtleistungen der nullten und der ersten Beugungsordnung des Leselasers wurden mit zwei Photodioden (Thorlabs PDA-55) gemessen. Dadurch ließ sich die Beugungseffizienz als Quotient der Signale von erster Ordnung und insgesamt transmittiertem Licht berechnen. Um auch bei niedrigen Beugungseffizienzen ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde die Laserdiode mit einer Frequenz von 1 kHz moduliert und die von den Photodioden gemessenen Signale mit je einem Lockin-Verstärker (Stanford Research Systems SR830) verstärkt, gefiltert, demoduliert und digitalisiert. Es wurden Zeitkonstanten zwischen 100 ms und 10 s verwendet.

Da zum Schreiben und Lesen unterschiedliche Wellenlängen verwendet wurden, musste insbesondere bei dicken Gittern gewährleistet werden, dass sowohl Schreib- als auch Lesestrahlen am Ort der Probe extrem ebene Wellenfronten aufweisen. Andernfalls wird die Winkelauflösung durch die Divergenz der Laserstrahlen limitiert. Ebene Wellenfronten wurden erreicht, indem die Lichtbündel mit langbrennweitigen Linsen auf die Probe fokussiert wurden. Damit war das Licht vor der Probe konvergent, hinter der Probe divergent und am Ort der Probe wie gewünscht parallel. Durch die lange Brennweite der Linse im Schreibstrahl (60 cm) und die damit verbundene geringe numerische Apertur wurde ein ausreichend großer beugungsbegrenzter Durchmesser der Schreibstrahlen von 2 mm in der Probe erzielt.

Beim Drehen eines Gitters ändert sich die Richtung des gebeugten Strahls. Um zu gewährleisten, dass der gebeugte Lichtstrahl trotzdem bei jeder Orientierung der Probe auf die Photodiode fällt, wurde zwischen Probe und

¹Ein $\lambda/2$ -Plättchen hat die Eigenschaft, die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes an seiner optischen Achse zu spiegeln. Drehen eines $\lambda/2$ -Plättchens erlaubt somit ein stufenloses Drehen der Polarisation.

Photodiode eine Linse eingefügt, die ein scharfes Abbild des Hologramms auf der Photodiode erzeugt. Dadurch trifft Licht, das vom Hologramm ausgeht, unabhängig von der Richtung, unter der es auf die Linse trifft, immer auf die Photodiode. Um das von der Photodiode aufgefangene Streulicht zu reduzieren, wurde in unmittelbarer Nähe der Linse eine horizontale Schlitzblende angebracht. Mit dieser Anordnung konnte in dünnen Filmen die Beugungseffizienz im Bereich von $\pm 30^\circ$ um den Bragg-Winkel zuverlässig gemessen werden. Bei Messungen an 1,1 mm dicken Spritzgussproben ist wegen der hohen Winkelselektivität die Richtung des gebeugten Strahls nahezu konstant. Für diese Messungen wurde statt der Schlitzblende eine Lochblende verwendet, um das Streulicht noch stärker zu reduzieren. Die Linse im transmittierten Strahl hat lediglich die Funktion, den divergenten Laserstrahl auf die lichtempfindliche Fläche der Photodiode zu fokussieren.

Die holographische Messapparatur war im Rahmen von vorangegangenen Doktorarbeiten [39, 40] aufgebaut worden und wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen verbessert und erweitert.

4.1.2 Berechnung der Brechungsindexmodulation

Um verschiedene Materialien zu vergleichen, ist die Beugungseffizienz allein ungeeignet, da sie kein Materialparameter ist. Sie hängt unter anderem von der Dicke der Probe ab. Daher wurde für diesen Zweck jeweils die erste Fourier-Komponente der räumlichen Modulation des Brechungsindex mit Hilfe der Theorie von Kogelnik [13] (Gl. 2.5) berechnet. Das typische Wachstum der Brechungsindexmodulation mit der Zeit ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die Brechungsindexmodulation steigt, erreicht ein Maximum und fällt wieder. Der Abfall nach dem Maximum ist keine Relaxation, sondern eine Abnahme des Kontrastes infolge von Überbelichtung des Materials. Analog zur Fotografie gibt es auch hier eine Belichtungszeit zwischen Unterbelichtung (alles ist schwarz) und Überbelichtung (alles ist weiß), bei der der bestmögliche Kontrast erreicht wird. Werden die Schreibstrahlen abgeschaltet, wird für ein paar Sekunden ein kleiner Abfall beobachtet. Anschließend ist die Beugungseffizienz bei Verwendung eines geeigneten Materials stabil.

Damit die Brechungsindexmodulation berechnet werden kann, müssen entweder die Beugungseffizienz am Bragg-Winkel und die Probendicke oder die Winkelabhängigkeit der Beugungseffizienz und der Brechungsindex des Materials bekannt sein. Da die Dicke der Polymerfilme nicht über die ganze Fläche homogen war und winkelabhängige Messungen ohne zusätzlichen Aufwand durchgeführt werden konnten, wurde die zweite Methode bevorzugt, soweit die Filme eine ausreichende Dicke hatten. Für den mittleren Brechungsindex n_0 wurde angenommen, dass er im Wesentlichen durch das

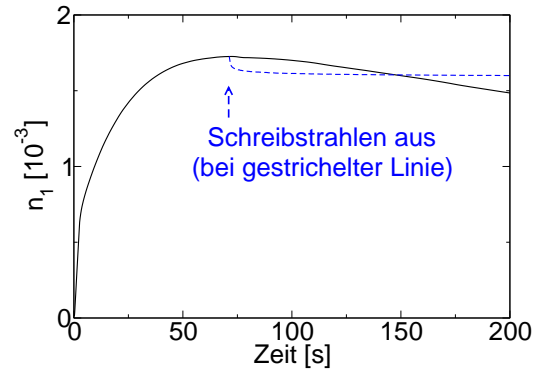


Abbildung 4.2: Typisches Wachstum der Brechungsindexmodulation beim Schreiben mit $s:s$ -Polarisation (durchgezogene Linie). Relaxation nach dem Abschalten der Schreibstrahlen (gestrichelte Linie).

mehrheitlich enthaltene Polystyrol ($n = 1,59$) bestimmt wird. Die damit errechneten Werte für die Brechungsindexmodulation stimmten bei Filmen von mehr als $5\text{ }\mu\text{m}$ Dicke an unterschiedlich dicken Stellen der selben Probe immer besser als 2% überein. Einige stichprobenartige Vergleiche der durch die Winkelselektivität ermittelten Filmdicken mit Messungen an einem Alphastep-Profilometer stimmten besser als 5% überein. Damit wurde gezeigt, dass die Messmethode, die die Winkelabhängigkeit der Beugungseffizienz verwendet, gut funktioniert. Wegen der inhomogenen Filmdicken wird erwartet, dass sie sogar genauer ist, weil sie die Probe unmittelbar am Ort des Hologramms untersucht.

4.1.3 Erweiterung für optisches Löschen

Für die Experimente zum optischen Löschen der eingeschriebenen Information war es notwendig, das holographische Gitter um eine halbe Periode verschieben zu können. Zu diesem Zweck wurde ein 1 mm dickes Glasplättchen in einen der Schreibstrahlen eingefügt (Abb. 4.3). Es wurde auf einem Drehtisch montiert, der von einem Schrittmotor angetrieben wurde. BK7-Glas hat bei $514,5\text{ nm}$ einen Brechungsindex von $1,5205$. Daraus lässt sich berechnen, dass man eine Änderung der optischen Weglänge um $\lambda/2$ erhält, wenn man das Glasplättchen, ausgehend von der Senkrechten zur Strahlrichtung, um einen Winkel von $2,22^\circ$ verdreht. Durch das Drehen des Glasplättchens tritt zusätzlich eine Parallelverschiebung des Strahls auf. Da diese viel kleiner als der Strahldurchmesser ist, kann sie vernachlässigt werden.

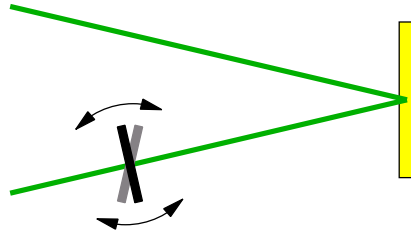


Abbildung 4.3: Zur Phasenverschiebung des Gitters wird eine Glasplatte in einen der beiden Schreibstrahlen eingefügt und jeweils unter einem bestimmten Winkel zur Strahlrichtung orientiert.

4.1.4 Erweiterung für die Messung lichtinduzierter Längenänderungen

In das holographische Medium wird zunächst ein schwaches holographisches Gitter eingeschrieben (Abb. 4.1). Das am Gitter gebeugte Licht des Leselasers wird, wie in Abb. 4.4 gezeigt, statt auf eine Photodiode auf eine CCD-Kamera gelenkt, die im Abstand von 2,5 m hinter der Probe steht. Die Probe wird mit einem Laserstrahl von 514 nm Wellenlänge bestrahlt, dessen Polarisation mit einem $\lambda/2$ -Plättchen, einem Polarisator und optional einem $\lambda/4$ -Plättchen nach Bedarf eingestellt wird. Dehnt sich die Polymerprobe dabei aus oder zieht sie sich zusammen, erfährt das eingeschriebene Hologramm ei-

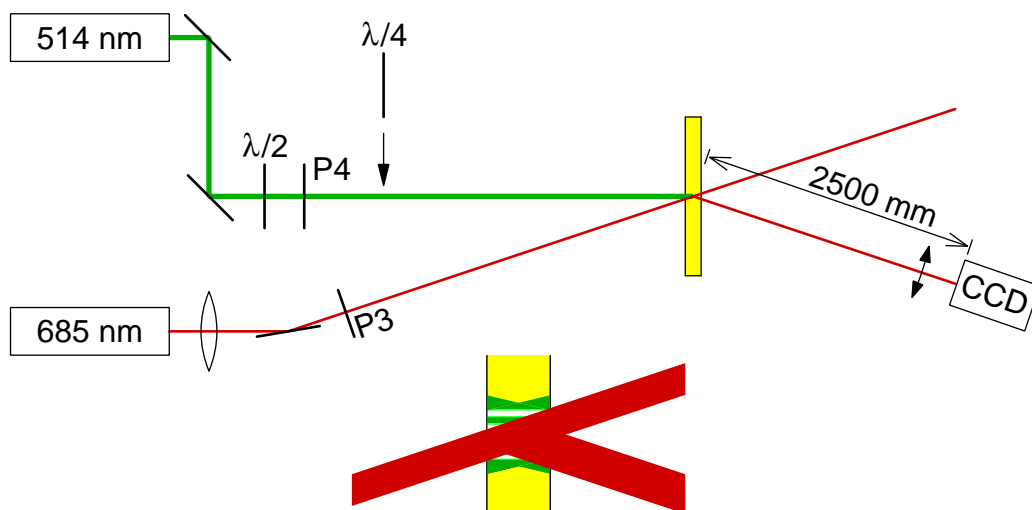


Abbildung 4.4: Zur Messung lichtinduzierter Längenänderungen wird der Beugungswinkel des Leselasers nach Einschreiben eines schwachen holographischen Gitters mittels einer CCD-Kamera gemessen.

ne Längenänderung. Dadurch ändert sich der Winkel des gebeugten Lichts, was sich durch eine seitliche Verschiebung des Lichtfleckes auf dem CCD-Chip bemerkbar macht. Mit dieser Methode ließen sich relative Längenänderungen mit einer Genauigkeit von 10^{-5} detektieren. Dies entspricht der thermischen Ausdehnung von Polystyrol bei einer Temperaturänderung von 0,14 K. Bestrahlt man die Probe mit grünem Licht, wird dieses absorbiert, was zu einer leichten lokalen Erwärmung führt. Um Messfehler aufgrund der dadurch verursachten thermischen Ausdehnung zu minimieren, wurde gepulst gemessen. Die Probe wurde jeweils für einige Sekunden beleuchtet und für einige Sekunden im Dunkeln belassen; anschließend wurde der Beugungswinkel des Leselasers gemessen.

4.2 Langzeitstabilität holographischer Gitter

Um die Langzeitstabilität der lichtinduzierten Reorientierung untersuchen zu können, wurde der in Abb. 4.5 gezeigte Aufbau verwendet. Vier auf Objektträger gerakelte Polymerfilme wurden in separaten Kästen aus schwarzem Karton im Dunkeln bei einer konstanten Temperatur von 22 °C gelagert. In regelmäßigen Abständen wurden sie mit dem Strahl einer Laserdiode beleuchtet; die Lichtleistungen der ersten Beugungsordnungen sowie ein Referenzsignal wurden gemessen. In jede Probe war zuvor ein Gitter mit dem Aufbau aus Abb. 4.1 eingeschrieben worden.

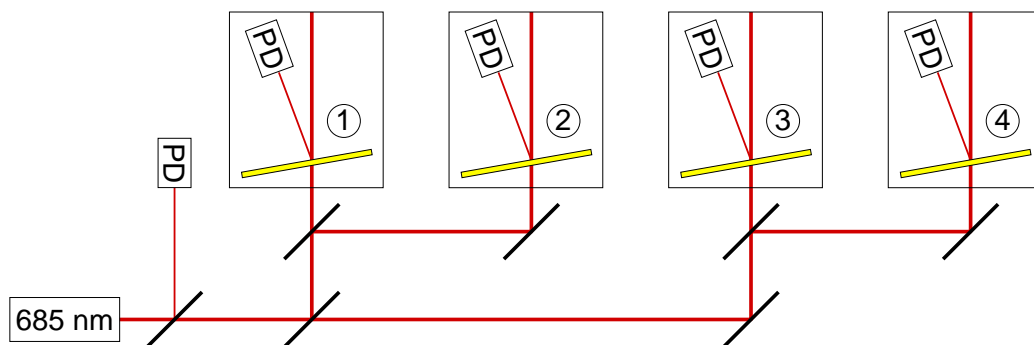


Abbildung 4.5: Aufbau zur Messung der Langzeitstabilität eingeschriebener holographischer Gitter.

4.3 Zweidimensionale Hologramme

Mit dem in Abb. 4.6 dargestellten Aufbau wurden überlagerte Hologramme von zweidimensionalen Testbildern geschrieben und gelesen. Zum Schreiben wird der Objektstrahl mit einer aus zwei Achromaten bestehenden Teleskopanordnung aufgeweitet. Die Intensität des aufgeweiteten Strahls wird mit einem Lichtmodulator (HoloEye LC 2002) räumlich moduliert. Es handelt sich dabei um eine LCD-Anzeige mit einer Auflösung von 800×600 Pixeln. Zur Umwandlung der vom Lichtmodulator erzeugten Polarisationsdrehung in eine Intensitätsmodulation sind die externen Polarisatoren P2 und P3 erforderlich. Die zweidimensionale Fourier-Transformierte des erzeugten Bildes wird auf die Probe abgebildet. Dies wird mit einem Achromaten erreicht. Der Lichtmodulator und die Probe sind vom Achromaten um dessen Brennweite entfernt. Der Lichtmodulator und die Probe sind vom Achromaten um dessen Brennweite entfernt.

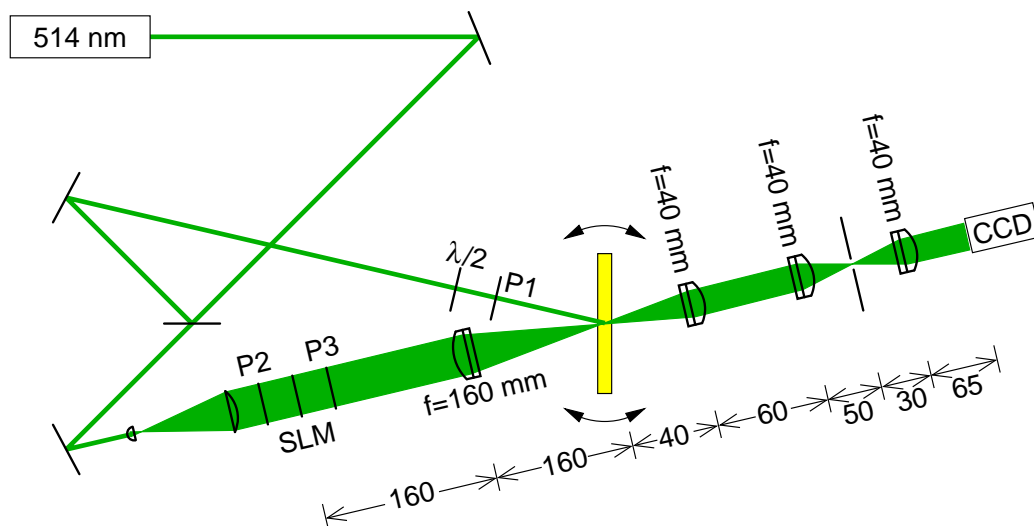


Abbildung 4.6: Aufbau zum Schreiben und Lesen zweidimensionaler Hologramme. Der Objektstrahl wird aufgeweitet, räumlich mit einem Lichtmodulator (SLM) moduliert und mit dem Referenzstrahl in der Probe überlagert. Die rekonstruierten Hologramme werden auf eine CCD-Kamera abgebildet.

Zum Lesen wird die Probe nur mit dem Referenzstrahl beleuchtet. Das rekonstruierte Bild wird rücktransformiert und auf eine CCD-Kamera (PCO Pixelfly qe, 1392×1024 Pixel) gelenkt. Dazu wird der Lichtfleck in der Probe zunächst mit zwei Achromaten auf eine Irisblende abgebildet. Der Referenzstrahl hat einen größeren Durchmesser als das Hologramm. Stellt man die Blende auf den Durchmesser des Hologramms ein, kann daher das Streulicht deutlich reduziert werden. Mit einem weiteren Achromaten wird daraufhin ei-

ne optische Fourier-Transformation durchgeführt und die zum Einschreiben verwendete Intensitätsverteilung des Lichtmodulators auf den Kamerachip abgebildet.

Die insgesamt vier für die Abbildung verwendeten Linsen weisen Abbildungsfehler auf, die minimiert werden müssen. Insbesondere die Bildflächenwölbung infolge von Astigmatismus erwies sich als Problem. Bildflächenwölbung äußert sich dadurch, dass das Bild nicht im Zentrum und am Rand gleichzeitig scharf gestellt werden kann. Astigmatismus kann durch geeignete Orientierung der Achromaten und Optimierung ihrer Abstände gut korrigiert werden. Die Abbildungsfehler wurden mit dem Programm WinLens (LINOS Photonics) simuliert und minimiert. Die letztlich verwendeten Abstände und die Richtungen, in denen die Achromaten eingebaut wurden, sind aus der Abbildung ersichtlich.

Kapitel 5

Holographische Informationsspeicherung

5.1 Azobenzol- und mesogenhaltige Diblockcopolymere

Es ist bekannt, dass sich in azobenzolhaltigen Homopolymeren und statistischen Copolymeren eine lichtinduzierte Orientierung durch eine flüssigkristalline Phase stabilisieren lässt. Um zu untersuchen, ob diese Stabilisierung auch in Blockcopolymeren funktioniert, wurde eine Reihe von Blockcopolymeren, die im photoadressierbaren Block sowohl Azobenzol-Seitenketten als auch nichtabsorbierende Mesogene enthalten, auf die Orientierbarkeit und die Stabilität der eingeschriebenen Information hin getestet. Dabei wurde der Mesogenanteil im photoadressierbaren Block zwischen 0 und 76 mol-% variiert. Die Polymere wurden als Filme von ca. 10 μm Dicke auf Objektträger gerakelt und vor dem Beschreiben bei Raumtemperatur getrocknet oder im Hochvakuum 20 Stunden lang bei 50, 80 bzw. 120 °C getempert.

5.1.1 Einschreibbare Brechungsindexmodulation

Wenn holographische Gitter mit *s:s*-Polarisation geschrieben werden, steigt die Beugungseffizienz zunächst mit der Schreibzeit an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab (Abb. 4.2). Um verschiedene Materialien zu vergleichen, wurden holographische Gitter bis zum Maximum dieser Wachstumskurve eingeschrieben. Die Brechungsindexmodulation wurde unmittelbar nach dem Abschalten des Schreiblasers bestimmt. Die Daten in Abb. 5.1 zeigen, dass die maximal erreichbare Brechungsindexmodulation $n_{1\text{max}}$ mit der Konzentration der mesogenen Seitengruppen zunimmt. Die höhere Bre-

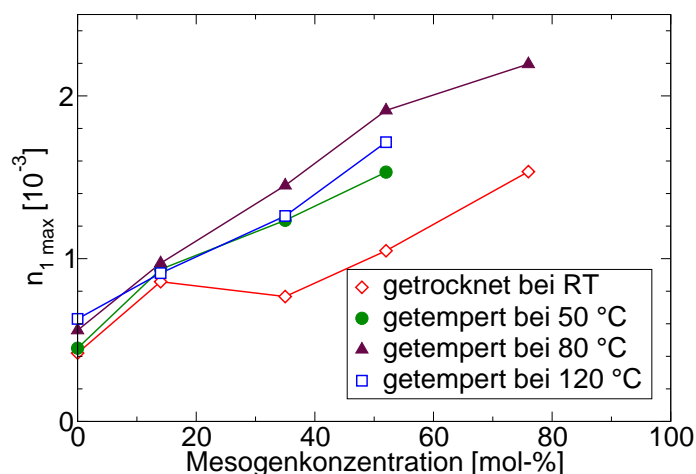


Abbildung 5.1: Maximal erreichbare Brechungsindexmodulation für die Materialien **M1a–e** nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen (20 Stunden lang). Die Hologramme wurden mit einer Wellenlänge von 488 nm und einer Intensität von 2 W/cm² geschrieben.

chungsindexanisotropie pro Seitengruppe im Vergleich zu den Azogruppen allein (**M1a**) bestätigt, dass die mesogenen Seitenketten tatsächlich gemeinsam mit den Azobenzolgruppen reorientiert werden. Messungen an Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden, weisen starke Unterschiede auf, insbesondere für die Materialien mit mehr als 30 mol-% Mesogenanteil. Die stärksten Brechungsindexmodulationen wurden in den bei 80 °C getemperten Proben erreicht. Um einen möglichen Einfluss der Kühlrate zu untersuchen, wurden zwei Probenreihen bei 120 °C getempert. Eine davon wurde sehr schnell und die andere langsam über mehrere Stunden abgekühlt. Es wurde kein messbarer Unterschied gefunden.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu früheren Messungen an den selben Materialien [40]. Das damals gefundene Maximum bei 50% Mesogenanteil und der Abfall bei höheren Konzentrationen sind eindeutig auf einen Einfluss des Leselasers zurückzuführen. Dieser Einfluss steigt mit zunehmender Mesogenkonzentration und wurde bei den hier vorgestellten Messungen durch eine ausreichende Abschwächung der Leselaserleistung minimiert. Zudem ist unbekannt, ob die Proben damals vor den holographischen Messungen thermisch behandelt worden waren.

Während das Polymer gelöst ist, verhindert das Lösungsmittel die Ausbildung einer flüssigkristallinen Ordnung. Die Lage der Seitengruppen bleibt auch nach dem Verdampfen des Lösungsmittels isotrop, wenn die Probe nicht getempert wird. Die bevorzugte parallele Orientierung der Seitenket-

ten in den getemperten Proben führt zu einem stärkeren kooperativen Effekt zwischen Farbstoffen und Mesogenen. Dies erklärt auch, warum Tempern bei 50 °C (in der Nähe des Glaspunktes der funktionalisierten Phase) bei den Proben mit signifikantem Mesogenanteil einen starken Einfluss hat. Der Abfall von $n_{1\max}$ bei der höchsten Temper-Temperatur von 120 °C, die über dem Glaspunkt von Polystyrol liegt, kann durch Reorganisation und Veränderungen der Grenzflächen zwischen den Phasen erklärt werden.

Ein Nachteil der nichtabsorbierenden mesogenen Seitengruppen ist die stark anwachsende Schreibzeit (Abb. 5.2). Die Schreibzeit, die benötigt wird, um $n_{1\max}$ zu erreichen, nimmt sehr stark mit der Mesogenkonzentration zu. Dieser Effekt skaliert nicht linear mit der Abnahme der Farbstoffkonzentration, sondern ist viel stärker (ungefähr exponentiell). Offenbar haben die langen mesogenen Einheiten nicht genügend freies Volumen für eine effektive Reorientierung. Es muss allerdings auch erwähnt werden, dass die Brechungsindexmodulation auf eine extrem nichtlineare Art und Weise mit der Schreibzeit ansteigt. Für alle Proben wurden 50% der maximalen Brechungsindexmodulation bereits nach etwa 15% der Schreibzeit erreicht.

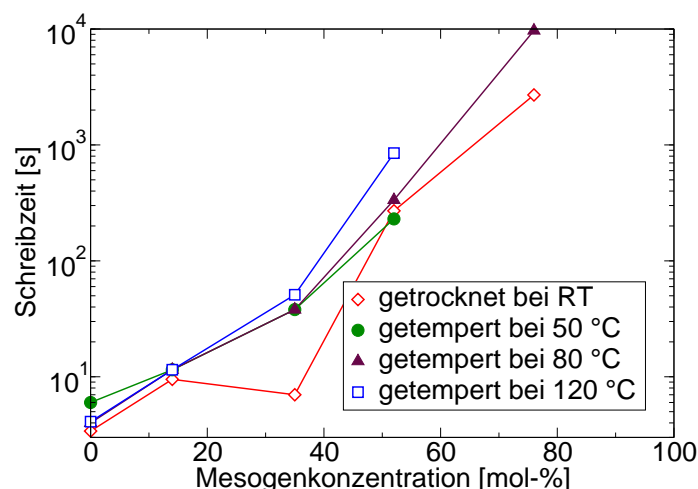


Abbildung 5.2: Benötigte Schreibzeiten, um die in Abb. 5.1 gezeigten Brechungsindexmodulationen zu erreichen.

Um alle hier aufgeführten Messungen in vertretbarer Zeit durchführen zu können, musste eine relativ hohe Schreibintensität von 2 W/cm² verwendet werden. Die Polymerfilme absorbierten zwischen 10% (**M1e**) und 25% (**M1a**) des einfallenden zum Schreiben benutzten Lichtes, abhängig vom Farbstoffgehalt. Diese Absorption nahm während des Schreibprozesses kontinuierlich ab. Obwohl eine leichte Erhöhung der lokalen Temperatur erwartet werden kann, wurde nur eine schwache Intensitätsabhängigkeit des $n_{1\max}$ -Wertes festge-

stellt. Bei der ungetemperten Probe **M1c** betrug der Unterschied etwa 10% für die Intensitäten 125 mW/cm^2 und 2 W/cm^2 . Höhere Intensitäten führten zu niedrigeren Brechungsindexmodulationen.

Für Blockcopolymer **M2a**, das einen längeren photoadressierbaren Block hat, wurden die folgenden $n_{1\text{max}}$ -Werte gemessen: 0,0129 (Raumtemperatur), 0,0170 (50°C), 0,0141 (80°C) und 0,0093 (120°C) nach Schreibzeiten von 48, 62, 44 bzw. 13 Minuten. Diese Werte sind etwa zehnmal größer als bei Material **M1d**, dessen Seitenketten ebenfalls jeweils zur Hälfte Farbstoffgruppen und nichtabsorbierende Mesogene enthalten. Ein Faktor 3 würde der dreifach höheren Farbstoffkonzentration im Blockcopolymer entsprechen. Der darüber hinausgehende Unterschied kann durch die größere Länge des photoadressierbaren Blocks, die zu größeren Mikrophasen und damit geringeren Grenzflächeneffekten mit dem Polystyrol führt, erklärt werden.

5.1.2 Langzeitstabilität

Die Stabilität der eingeschriebenen Information wurde an vier Proben mit unterschiedlichem Mesogenanteil, aber gleicher Blocklänge (**M1a–d**) und an der Probe **M2a** mit einem längeren photoadressierbaren Block untersucht. In jedes Material wurde ein holographisches Gitter bis zum Maximum der Wachstumskurve eingeschrieben. Danach wurden die Proben in separate Behälter gegeben, in denen die Beugungseffizienz der Gitter über einen langen Zeitraum gemessen wurde. Während des gesamten Experiments wurden die Proben im Dunkeln bei einer konstanten Temperatur von 22°C in einem klimatisierten Labor gelagert.

Die Ergebnisse der Messungen über einen Zeitraum von bis zu zwei Jahren sind in Abb. 5.3 dargestellt. In den Materialien mit mesogenen Seitenketten wurde allgemein eine sehr hohe Stabilität beobachtet. In der Probe **M1a** ohne solche Einheiten hingegen fällt die Brechungsindexmodulation bereits in den ersten Minuten sehr stark ab und erreicht die Hälfte des ursprünglichen n_1 -Wertes nach etwa einer Woche. Relaxationsprozesse in Polymeren lassen sich oft durch gestreckt exponentielle Funktionen beschreiben. Im vorliegenden Fall ist der zeitliche Verlauf der Relaxation jedoch völlig anders. Über die sieben Größenordnungen zwischen einer Sekunde und 100 Tagen ist die Relaxation näherungsweise proportional zum Logarithmus aus der Zeit. Die Probe **M1b** mit 14 mol-% mesogenen Seitengruppen war sehr viel stabiler und zeigte nach 550 Tagen nur einen Abfall um 17%. Bei den Hologrammen in den Proben **M1c**, **M1d** und **M2a** stieg die Beugungseffizienz sogar an. Die holographischen Messungen bestimmen nur den Unterschied zwischen hohem und niedrigem Brechungsindex und können daher nicht unterscheiden, ob dieser schwache Anstieg der Brechungsindexmodulation durch eine

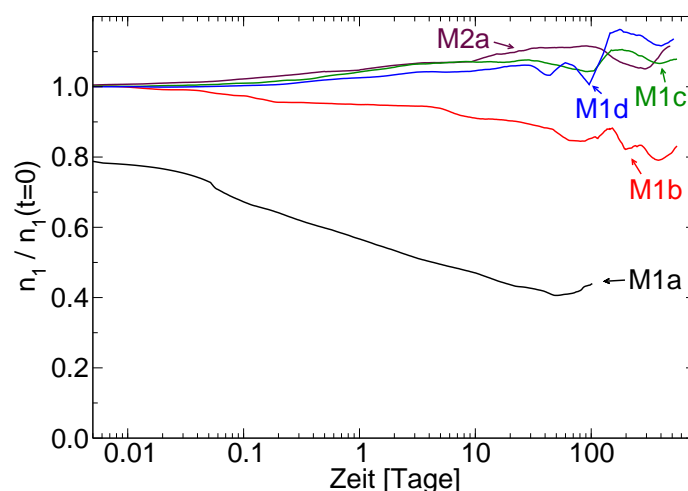


Abbildung 5.3: Langzeitstabilität eingeschriebener Gitter für die Blockcopolymere **M1a–d** und **M2a**.

Zunahme der Orientierung in den beleuchteten Bereichen oder durch eine Relaxation in den dunklen Bereichen des Gitters verursacht wird. Nachdem bei Messungen der Doppelbrechung mit homogener Beleuchtung in anderen flüssigkristallinen Azobenzol-Seitenkettenpolymeren während einer thermischen Behandlung eine Zunahme der Ordnung festgestellt wurde [41], kann hier ein ähnlicher Effekt auftreten. Durch die Bestrahlung mit Licht wird der Direktor¹ der flüssigkristallinen Phase orientiert. Nach dem Abschalten des Schreibstrahls bleibt die Richtung des Direktors konstant, aber die Ordnung nimmt zu, was zu einer Erhöhung der Doppelbrechung führt.

Von den in diesem Abschnitt untersuchten Proben ist Material **M1c** der optimale Kompromiss zwischen Sensitivität und Stabilität. Bei der Zusammensetzung des photoadressierbaren Blocks aus 65 mol-% azobenzolhaltigen und 35 mol-% mesogenen Seitenketten wird eine sehr gute Langzeitstabilität bei gleichzeitig verhältnismäßig niedriger Schreibzeit erreicht.

5.1.3 Eigenschaften von Polymermischungen

Von den Materialien **M1b–d** und **M2a** wurden Polymermischungen mit Polystyrol hergestellt. Die Konzentrationen der Blockcopolymere betrugen 1,1 wt.-% (**M1b**), 3,2 wt.-% (**M1c**), 4,0 wt.-% (**M1d**) und 1,6 wt.-% (**M2a**). Da die Blockcopolymere nicht in ausreichender Menge zur Verfügung standen, konnten nicht die optimalen Konzentrationen gewählt werden. Zudem waren die Mischungen nicht homogen, was quantitative Messungen der er-

¹Mittlere Orientierungsrichtung der Moleküle

reichbaren Brechungsindexmodulation schwierig macht. Es konnte jedoch ein wichtiges Ergebnis über die Stabilität der eingeschriebenen Gitter in den Polymermischungen erhalten werden (Abb. 5.4).

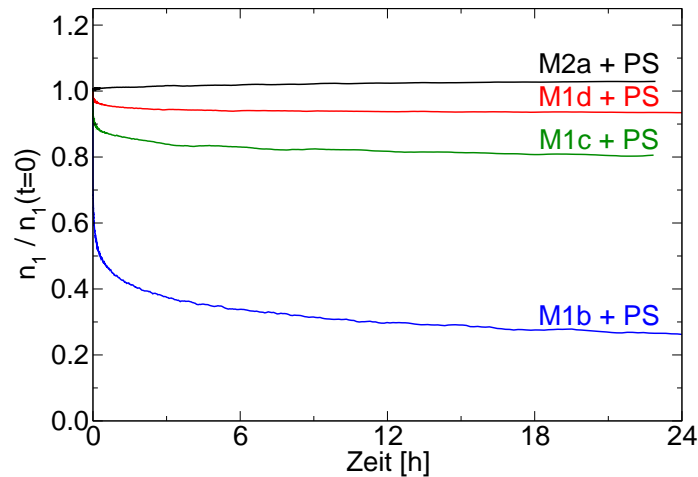


Abbildung 5.4: Stabilität eingeschriebener holographischer Gitter in Mischungen der Polymere **M1b–d** und **M2a** mit Polystyrol.

Es ist zu erkennen, dass holographische Gitter nicht in allen untersuchten Polymermischungen stabil sind, obwohl das in den reinen Blockcopolymeren der Fall ist (vgl. Abb. 5.3). Offensichtlich tritt bei den Mischungen mit den Polymeren **M1b–d** keine oder nur eine schwache Mikrophasenseparation auf. Daher kann keine flüssigkristalline Phase ausgebildet werden, die die Orientierung der Chromophore stabilisieren könnte. Die Stabilität nimmt bei der Materialserie von **M2b** bis **M2d** kontinuierlich zu. Dies ist durch eine Zunahme der Phasenseparation zu erklären, die sowohl durch die steigende Mesogenkonzentration im Blockcopolymer als auch durch die steigende Blockcopolymerkonzentration in der Mischung verursacht sein kann.

Die Mischung mit Polymer **M2a** zeigt, ähnlich wie das reine Blockcopolymer, eine leichte Zunahme des eingeschriebenen Brechungsindexgitters. Durch den dreimal längeren photoadressierbaren Block im Vergleich zu den Polymeren **M1b–d** ist in diesem Fall auch bei starker Verdünnung mit Polystyrol eine für flüssigkristalline Phasen ausreichend scharfe Mikrophasenseparation möglich.

5.2 Unterschiedliche Azobenzolfarbstoffe

Azobenzolfarbstoffe mit verschiedenen Substituenten wurden hinsichtlich der erreichbaren Brechungsindexmodulation, der Sensitivität und der Stabilität eingeschriebener Gitter verglichen. Bei einem derartigen Vergleich ist zu beachten, dass in Blockcopolymeren die Orientierbarkeit der Farbstoffe auch von der Morphologie und der Größe der separierten Phasen abhängt [40]. Selbst bei gleichen Monomerzahlen der Blöcke können die Mikrophasen infolge unterschiedlicher Mischbarkeit der Farbstoffe mit der Matrix bei den verschiedenen Polymeren verschiedene Größen aufweisen. Es wurden soweit wie möglich Polymere mit ähnlichen Zusammensetzungen verglichen. Um zumindest den direkten Einfluss der Farbstoffkonzentration auf die erreichbare Brechungsindexmodulation zu kompensieren, wurden diese Messwerte durch den Gewichtsanteil des photoadressierbaren Blocks geteilt und damit auf ein Homopolymer normiert. Die Schreibgeschwindigkeit wird üblicherweise mit der Sensitivität

$$S' = \frac{\sqrt{\eta}}{I t d} \quad (5.1)$$

beschrieben. Dabei sind

- η : Beugungseffizienz,
- t : Schreibzeit, bis diese Beugungseffizienz erreicht ist,
- I : gemeinsame Intensität beider Schreibstrahlen,
- d : Materialstärke.

Da in den untersuchten Materialien die Brechungsindexmodulation und damit $\sqrt{\eta}$ nichtlinear mit der Zeit ansteigt, muss ein Zeitpunkt gewählt werden, bei dem gemessen wird. Es wurde jeweils derjenige Punkt während des Schreibvorganges gewählt, bei dem die Hälfte der maximalen Brechungsindexmodulation erreicht war. Als Dicke wurde nicht die wirkliche Filmdicke eingesetzt, da diese bei den unterschiedlichen Proben verschieden ist. Es wurde stattdessen die Sensitivität für diejenige Filmdicke berechnet, bei der die optische Dichte bei der Schreibwellenlänge den für Anwendungen sinnvollen Wert von 0,5 erreichen würde. Auf diese Art und Weise werden auch die unterschiedlichen Absorptionsspektren berücksichtigt. Bei gleicher Intensität und Wellenlänge orientiert sich beispielsweise der Nitroazofarbstoff schon allein deswegen verhältnismäßig schnell, weil er ein rotverschobenes Absorptionsspektrum und damit bei gleicher Wellenlänge einen stärkeren Absorptionskoeffizienten als etwa der Cyanoazofarbstoff aufweist. Es wird bei der Berechnung der Sensitivität also die Zahl der tatsächlich absorbierten Photonen berücksichtigt.

Holographische Gitter wurden mit 514 nm, 500 mW/cm² und *s:s*-Polarisation geschrieben. Abb. 5.5 zeigt die normierte erreichbare Brechungsindexmodulation und die Sensitivität. In diesem Fall wurden die Brechungsindexmodulationen bei eingeschalteten Schreibstrahlen gemessen. Die nach dem Abschalten der Schreibstrahlen auf den ursprünglichen Wert normierte Relaxation der Brechungsindexmodulation ist in Abb. 5.6 dargestellt.

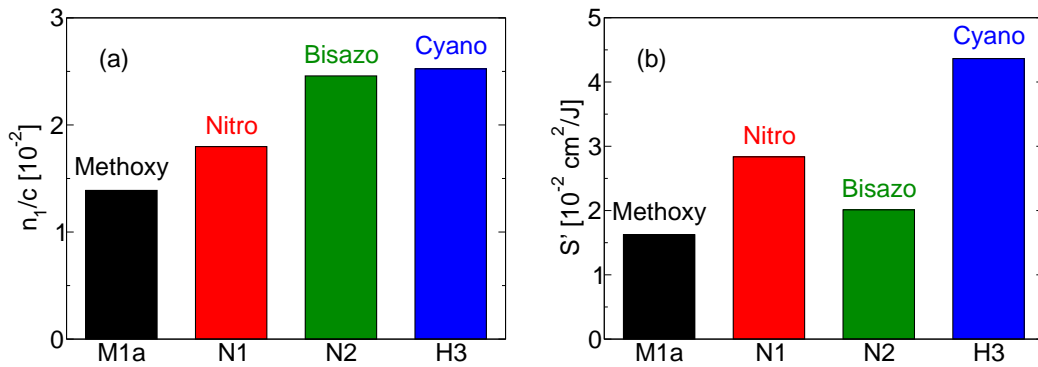


Abbildung 5.5: Auf den Gewichtsanteil c der Farbstoffe normierte maximal erreichbare Brechungsindexmodulation (a). Sensitivität, die eine Probe mit einer optischen Dichte von 0,5 erreichen würde (b).

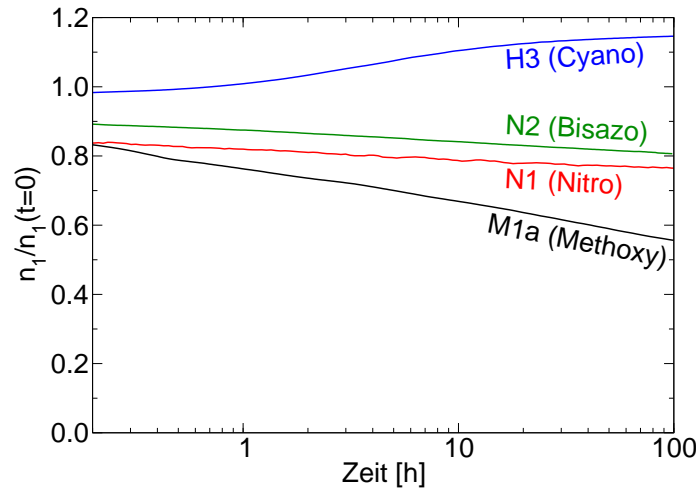


Abbildung 5.6: Zeitliche Entwicklung eingeschriebener holographischer Gitter nach dem Abschalten der Schreibstrahlen.

Bei allen drei Messungen hat das Cyanoazobenzol (Polymer **H3**) die besten Eigenschaften. Eine hohe Brechungsindexmodulation ist vergleichsweise schnell erreichbar und zeigt im Dunkeln sogar eine Nachentwicklung. Letztere

ist wie auch in Abschnitt 5.1.2 auf eine Erhöhung der Ordnung in der flüssigkristallinen Phase zurückzuführen. Der Nachteil dieses Polymers besteht jedoch darin, dass es bei hohen Temperaturen (Abschnitt 5.4.2) und bei Bestrahlung mit Licht (Abschnitt 5.6.2) nicht vollständig chemisch stabil ist. Im Methoxyazobenzol-Polymer **M1a** liegen die Werte der Brechungsindexmodulation und der Sensitivität am niedrigsten. Stabilität der Orientierung wird nur durch zusätzliche mesogene Seitenketten erreicht (Abschnitt 5.1.2). Dafür ist im Gegensatz zu Cyanoazobenzol die chemische Stabilität bei erhöhten Temperaturen und bei Bestrahlung mit Licht sehr gut. Die Polymere **N1** und **N2** erreichen beide eine vermutlich ausreichende Stabilität der Orientierung. Hinsichtlich Sensitivität und Brechungsindexmodulation liegen sie im mittleren Bereich. Die chemische Stabilität wurde nicht untersucht.

Es wurden weiterhin Polymere mit nitrosubstituierten Bisazobenzolfarbstoffen untersucht [42]. Mittlerweile hat sich jedoch herausgestellt, dass das beobachtete extrem langsame Wachstum der Hologramme auf eine Beschädigung der Farbstoffe während der Synthese zurückzuführen war. Bei Polymer **N1** stimmen die Absorptionsspektren von molekularem Farbstoff und Polymer — abgesehen von einem minimal breiterem Verlauf des Polymerspektrums — zwischen 300 und 600 nm sehr gut überein. Bei allen zuvor untersuchten Nitromonoazobenzol- und Nitrobisazobenzol-Polymeren unterschieden sich Molekül- und Polymerspektrum erheblich. Die Absorption des Polymers wies zum Teil sogar ein zusätzliches Maximum im nahen UV-Bereich auf. Der Verlauf der Spektren und die niedrige Sensitivität wurden anfangs durch eine Aggregation der Nitrogruppen erklärt. Diese Theorie wird durch die Daten des Polymers **N1** widerlegt. Eine weitergehende Diskussion der Messergebnisse an den fraglichen Materialien, die auch im Widerspruch zu Messungen an Homopolymeren und statistischen Copolymeren mit ähnlichen Farbstoffen stehen [43, 44], wird daher als nicht sinnvoll erachtet.

5.3 Niedermolekulare Glasbildner

Es existieren Veröffentlichungen über holographische Messungen an Polymeren, die mit einem niedermolekularen Azobenzolderivat dotiert sind [25, 26]. Bei diesen Materialien kann die Farbstoffkonzentration nur sehr gering gewählt werden, da andernfalls Kristallisation auftritt. Zudem ist die eingeschriebene Orientierung nur einige Tage stabil.

Im Folgenden werden Messungen an niedermolekularen Glasbildnern und Mischungen mit Polymeren vorgestellt. Diese Materialien unterscheiden sich grundlegend von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Materialien. Insbesondere sind keine Blockcopolymere enthalten. Die glasbildenden Moleküle

können in beliebigen Konzentrationen mit Polymeren gemischt werden und bilden selbst in Reinform keine Kristalle. Ziel der Untersuchung war es insbesondere, festzustellen, ob die Reorientierung der Farbstoffe schneller als in Seitenkettenpolymeren erfolgt.

Das Wachstum der Brechungsindexmodulation und die Stabilität der Gitter in Mischungen der Glasbildner mit Polystyrol bzw. Polycarbonat sind in Abb. 5.7 dargestellt. In den reinen Glasbildnern **G1** und **G2** gelang es nicht, Volumengitter einzuschreiben, ohne dass sich gleichzeitig starke Oberflächenreliefs entwickelten. Dass niedermolekulare azobenzolhaltige Gläser Oberflächenreliefs ausbilden können, ist bereits bekannt [45].

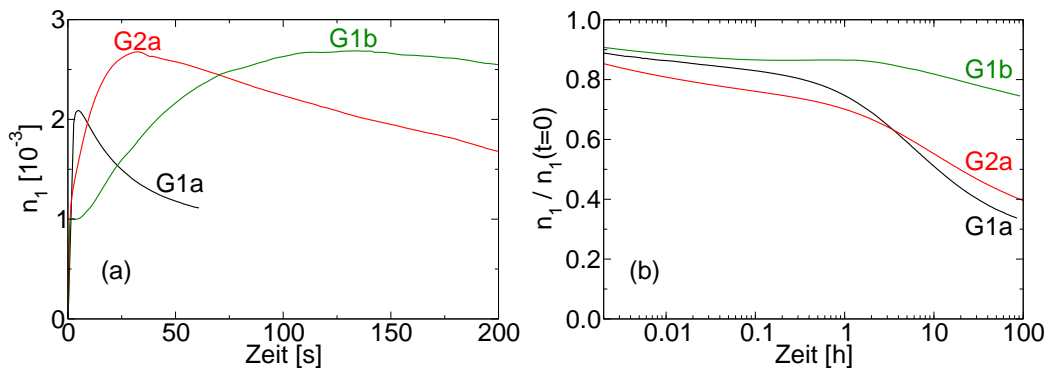


Abbildung 5.7: Wachstum beim Einschreiben (a) und Relaxation (b) der Brechungsindexmodulation in Mischungen von niedermolekularen Glasbildnern mit Polymeren. Wellenlänge: 514 nm; Polarisation: s:s; Schreibintensität: 500 mW/cm².

Es ist in allen drei Materialien möglich, Volumengitter einzuschreiben. Bei den Mischungen mit Polystyrol erreicht das zweiarmige Glas **G2a** eine höhere Brechungsindexmodulation als das Material **G1a**. Die benötigte Schreibzeit ist jedoch länger. Wird das vierarmige Glas mit Polycarbonat gemischt, so erreicht man trotz der niedrigeren Konzentration eine stärkere Brechungsindexmodulation, jedoch um den Preis einer wesentlich längeren Schreibzeit. In diesem Fall wird ein wesentlicher Teil der Brechungsindexmodulation bereits in der ersten Sekunde erreicht. Dieser schnelle Anstieg ist vermutlich auf die Ausbildung eines *cis-trans*-Populationsgitters zurückzuführen, während der weitere langsame Anstieg durch Reorientierung verursacht wird. Durch das geringere freie Volumen im Polycarbonat haben die Chromophore offenbar weitere mögliche Orientierungszustände, die in Polystyrol nicht stabil sind. Nach der Definition in Abschnitt 5.2 ergeben sich für die Sensitivität S' die Werte 0,073 cm²/J (**G1a**), 0,015 cm²/J (**G1b**) und 0,062 cm²/J (**G2a**).

Die Stabilität der eingeschriebenen Gitter ist in allen Fällen nicht sehr gut. Der Verlauf der Kurven in Abb. 5.7b ist möglicherweise so zu verste-

hen, dass zu Beginn eine thermische *cis-trans*-Relaxation der Relaxation des Gitters in Folge von Rotationsdiffusion entgegenwirkt. Nach etwa einer Stunde ist das meiste *cis*-Azobenzol relaxiert, und die Rotationsdiffusion überwiegt. Wird als Polymer an Stelle von Polystyrol (**G1a**) Polycarbonat (**G1b**) verwendet, so ändert sich der Abfall während der ersten Stunde kaum. Die weitere Relaxation des Gitters ist dagegen wesentlich langsamer. Dies ist wiederum auf das geringere freie Volumen zurückzuführen. Es ändert sich nicht nur die Zeitkonstante, sondern auch die Art des Zerfalls. In der einfach logarithmischen Auftragung ist dies daran ersichtlich, dass die Kurve nicht nur nach rechts verschoben ist, sondern flacher verläuft. Betrachtet man den Zerfall als Überlagerung von Exponentialfunktionen, so ist die Verteilung derer Zeitkonstanten bei Material **G1b** breiter.

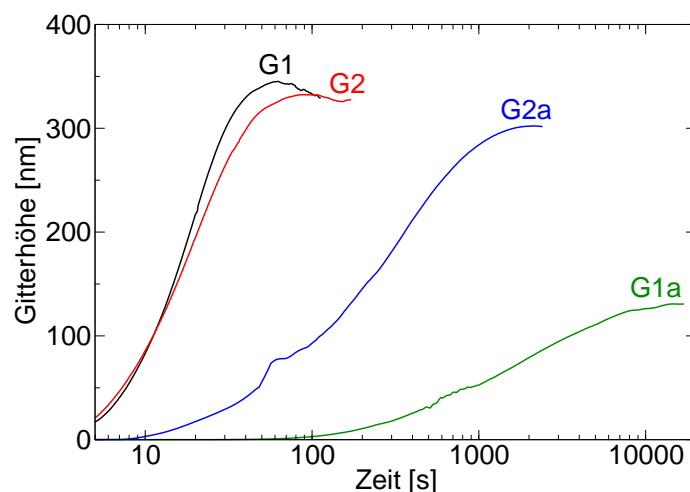


Abbildung 5.8: Bildung von Oberflächenreliefs auf reinen niedermolekularen Gläsern und deren Mischungen mit Polystyrol als Funktion der Schreibzeit. Die Höhe wurde aus der Beugungseffizienz berechnet und ist als Spitze–Spitze-Wert angegeben. Wellenlänge: 514 nm; Polarisation: $\pm 45^\circ$; Intensität: 5 W/cm².

Die Materialien wurden ebenfalls auf die Ausbildung von Oberflächenreliefs hin untersucht. Die Messergebnisse sind in Abb. 5.8 dargestellt. Zur Erzeugung der Oberflächenreliefs wurde die zehnfache Schreibintensität als für die bereits diskutierten Volumengitter verwendet. Die Polarisationsrichtungen der Schreibstrahlen wurde so gewählt, dass Polarisationsgitter anstelle von Lichtintensitätsgitter entstehen. Die Gitteramplituden wurden aus der Beugungseffizienz berechnet. Bei ähnlichen Messungen an anderen Materialien (Kapitel 7) wurde eine gute Übereinstimmung der berechneten Amplituden mit AFM-Messungen gefunden. Die reinen Glasbildner **G1** und **G2** entwickeln in weniger als einer Minute Oberflächenreliefs von mehr als 300 nm

Höhe. Die Mischung des zweiarmigen Glases mit Polystyrol (**G2a**) ist etwa um einen Faktor 20 langsamer. Bei Material **G1a** ist das Gitterwachstum noch schwächer. In den Mischungen müssen die niedermolekularen Moleküle zunächst zur Oberfläche diffundieren, um Reliefs ausbilden zu können. Dies erklärt die kleineren Wachstumsraten. Das vierarmige Molekül kann aufgrund seiner Geometrie schlechter diffundieren als der zweiarmige Glasbildner.

Für eine Anwendung als holographische Medien sind die in diesem Abschnitt untersuchten Materialien wenig geeignet. In keinem der Materialien sind eingeschriebene Volumengitter stabil. Wie auch bei statistischen Seitenkettenpolymeren geht durch die Verdünnung mit Polystyrol oder Polycarbonat die Wechselwirkung zwischen den Farbstoffen und damit die Stabilität verloren. Eine Erhöhung der Stabilität ist nur um den Preis längerer Schreibzeiten erreichbar. Trotz der geringen Stabilität liegt die Sensitivität bei den Mischungen mit Polystyrol (**G1a**, **G2a**) nicht wesentlich über den Werten von Seitenkettenpolymeren (Abb. 5.5). Bei der Mischung mit Polycarbonat (**G1b**) ist die Sensitivität sogar geringer. Obwohl in den Mischungen Volumengitter ohne signifikante Oberflächenreliefs erreichbar sind, ist bei mehrmaligem Wiederbeschreiben mit Diffusion der Farbstoffmoleküle an die Oberfläche und als Folge mit der Ausbildung von Oberflächengittern zu rechnen.

5.4 Winkelmultiplexing holographischer Gitter

Bei den bisher vorgestellten Messungen wurde jeweils nur ein einzelnes holographisches Gitter an einer Stelle eingeschrieben. Im Folgenden wird das Verhalten azobenzolhaltiger Polymermischungen untersucht, wenn die Möglichkeiten, die die dritte Dimension bietet, tatsächlich ausgenutzt werden, indem mehrere Gitter überlagert werden. An Mischungen mit azobenzolhaltigen Blockcopolymeren, die den in diesem Abschnitt untersuchten Materialien sehr ähnlich sind, wurden bereits Versuche zum Winkelmultiplexing unternommen. Im IBM Almaden Forschungszentrum in San Jose, Kalifornien wurden von R. Shelby 20 holographische Gitter eingeschrieben und anschließend gelesen. Die Beugungseffizienzen lagen bei $2 \cdot 10^{-6}$ [35]. Eine Ursache für die niedrigen Beugungseffizienzen ist darin zu suchen, dass das Problem der durch Scherorientierung verursachten Doppelbrechung (Abb. 3.5), nicht erkannt worden war. U. Theißen führte ebenfalls Messungen zu Winkelmultiplexing durch [40]. Die Polymermischung wurde hierbei nicht per Spritzguss präpariert, sondern lediglich eingeschmolzen. Bei diesem Verfahren tritt kei-

ne Scherorientierung auf. In diesem Fall sind die unbefriedigenden Ergebnisse auf starkes Überbelichten zurückzuführen.

Wenn mehrere Hologramme an der selben Stelle unter verschiedenen Winkeln geschrieben werden, müssen sie sich die insgesamt zur Verfügung stehende Brechungsindexmodulation $n_{1\max}$ teilen. Somit ist die Brechungsindexmodulation n_1 , die die einzelnen Hologramme erreichen können, viel kleiner, als $n_{1\max}$. Idealerweise ändert sich der Brechungsindex linear mit der Fluenz, dem Produkt aus Beleuchtungsdauer und Intensität. In diesem Fall würden sich die einzelnen Gitter linear überlagern und wären unabhängig voneinander. Wenn alle Gitter mit der gleichen Fluenz geschrieben würden, würden sie auch die gleiche Brechungsindexmodulation haben. In azobenzolhaltigen Polymeren ändert sich der Brechungsindex jedoch auf eine extrem nichtlineare Art mit der Fluenz. Somit ist es nicht unmittelbar klar, ob effizientes Überlagern zahlreicher Hologramme einfach möglich ist. Dennoch gelang es, bis zu 200 überlagerte Gitter einzuschreiben, wie im Folgenden gezeigt wird.

5.4.1 Methoxyazobenzol-Seitenkettenpolymere

Bei allen in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen wurde mit einer Wellenlänge von 514 nm geschrieben und mit 685 nm gelesen. Die Intensität beider Schreibstrahlen zusammen betrug für alle Messungen an Material **H1a** 1 W/cm² und für alle Messungen an Material **H2a** 500 mW/cm².

Zunächst wurde der Einfluss nachfolgender Schreibprozesse auf bereits eingeschriebene Gitter untersucht, indem nach jedem geschriebenen Hologramm die Beugungseffizienz als Funktion des Winkels gemessen wurde. Abb. 5.9 zeigt die Ergebnisse solcher Experimente für 20 überlagerte Gitter. Jede winkelabhängige Messung der Beugungseffizienz dauerte dabei etwa fünf Minuten und das ganze Experiment erstreckte sich über einen Zeitraum von jeweils etwa 100 Minuten.

Für Abb. 5.9a und 5.9b wurden die Gitter mit *s:s*- bzw. *p:p*-Polarisation geschrieben, was in beiden Fällen ein Lichtintensitätsgitter im Material erzeugt (vgl. Tab. 2.1). Die zwei Reihen von Hologrammen zeigen ähnliches Verhalten. Die Beugungseffizienz des letzten Gitters ist immer wesentlich höher als diejenige der zuvor geschriebenen Gitter. Dieses Signal wird jedoch durch den nächsten Schreibvorgang erheblich reduziert. Nach den 20 Schreibzyklen zeigen die letzten zwei Gitter stärkere Lichtbeugung als die anderen Hologramme, welche alle ungefähr die gleiche Beugungseffizienz haben. Die stärkere Beugungseffizienz der zuletzt geschriebenen Hologramme ist vermutlich auf ein *cis-trans*-Populationsgitter zurückzuführen, das die durch die Umorientierung verursachte Brechungsindexmodulation weiter verstärkt. Durch das Schreiben weiterer Hologramme werden frühere Populationsgitter

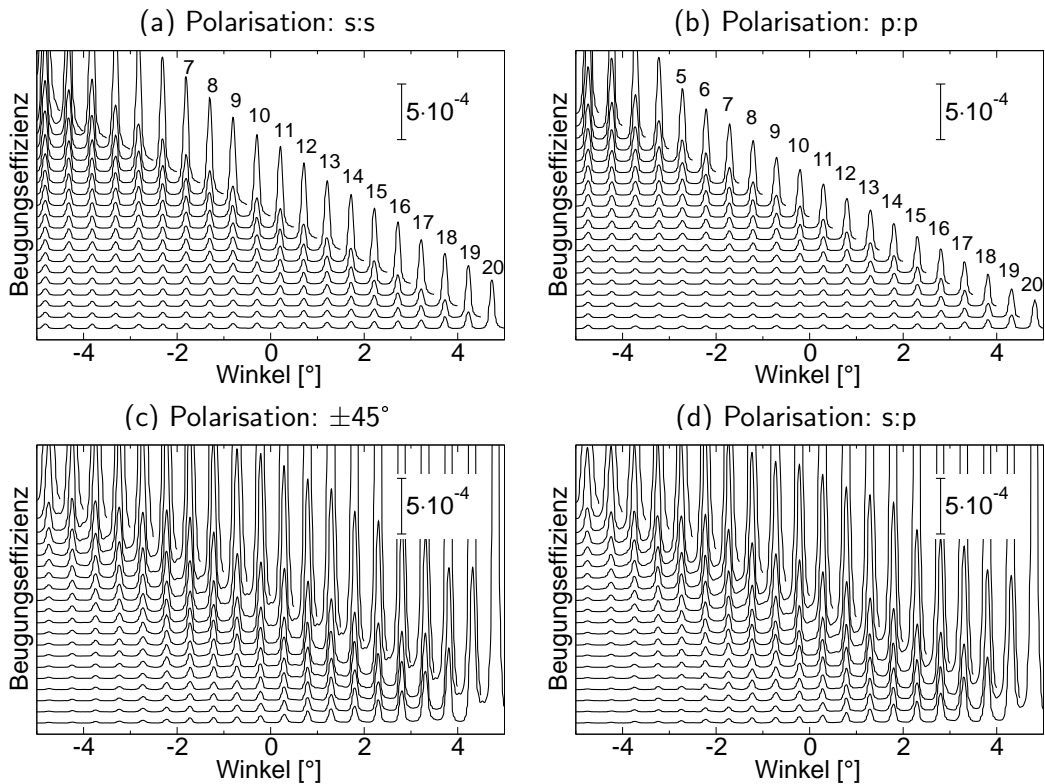


Abbildung 5.9: Winkelmultiplexing von 20 holographischen Gittern in Polymermischung **H1a** für verschiedene Polarisationen der Schreibstrahlen. In allen Fällen wurden 20 Gitter unter verschiedenen Winkeln mit einer Fluenz von je 1 J/cm^2 geschrieben. Von oben nach unten ist die Winkelabhängigkeit der Beugungseffizienz nach jedem Schreibprozess gezeigt. Der Lesestrahl war s-polarisiert für die Graphen (a), (c) und (d) und p-polarisiert für Graph (b).

nahezu vollständig gelöscht.

Einzelne Polarisationsgitter können in azobenzolhaltigen Polymeren eine höhere Brechungsindexmodulation erzeugen als einzelne Lichtintensitätsgitter. Andererseits führt Winkelmultiplexing mit gleicher Belichtung der einzelnen Hologramme nicht zu gleichen Beugungseffizienzen, wie Abb. 5.9c und 5.9d zeigen. Stattdessen ist die Verteilung der Beugungseffizienzen näherungsweise exponentiell. Die Beugungseffizienz jedes zuvor geschriebenen Gitters ist um etwa 20% bis 30% niedriger als diejenige des folgenden Gitters. Dies ist in Abb. 5.10a deutlicher dargestellt. Winkelmultiplexing in Polymermischung **H2a** führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen wie in Polymermischung **H1a**. Die Beugungseffizienzen von Hologrammen, die in Material **H2a** mit Intensitätsgittern geschrieben wurden, variieren jedoch über einen etwas breiteren Bereich. Die endgültigen Beugungseffizienzen sind in Abb. 5.10b gezeigt.

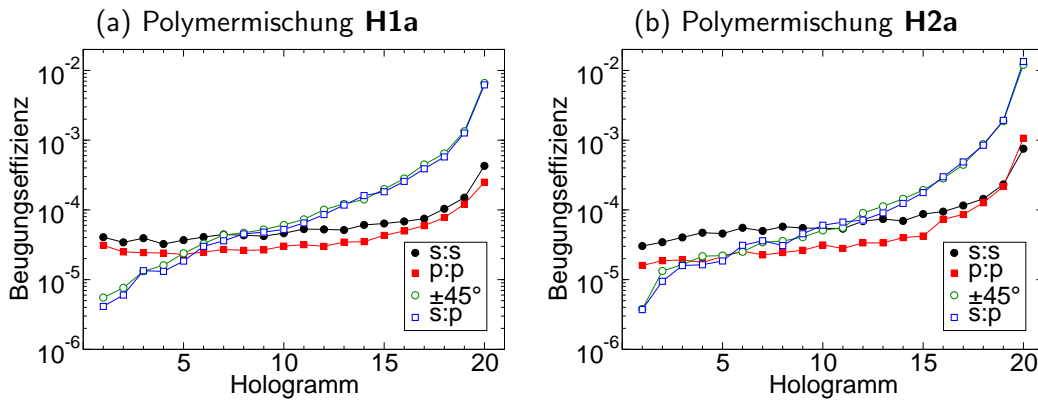


Abbildung 5.10: Beugungseffizienzen von 20 nacheinander geschriebenen überlagerten Hologrammen für unterschiedliche Lichtpolarisationen. Graph (a) zeigt die Daten der untersten Kurven in Abb. 5.9. Die Hologramme in Material **H2a** (b) wurden mit einer Fluenz von je 10 J/cm^2 geschrieben.

Das unterschiedliche Verhalten bei Intensitäts- und Polarisationsgittern kann wie folgt verstanden werden. Wenn beide Schreibstrahlen *s*-polarisiert sind, ist die Polarisationsrichtung in dem durch ihre Interferenz erzeugten Lichtintensitätsgitter überall die gleiche und wird nicht einmal durch Drehen der Probe verändert. Nur Farbstoffe, deren Übergangsdipolmoment eine Komponente in Richtung der Polarisationsachse haben, können angeregt und umorientiert werden. Bei dieser Konfiguration hat die zeitliche Reihenfolge der Schreibprozesse praktisch keinen Einfluss. Lediglich die letzten ein oder zwei Gitter, deren Beugungseffizienzen nicht durch nachfolgende Schreibprozesse reduziert werden, fallen aus der Reihe. Für zwei *p*-polarisierte Schreibstrahlen ist die Situation ähnlich. Der einzige Unterschied liegt darin, dass die Polarisationsachsen der Lichtbündel im Material in leicht un-

terschiedliche Richtungen zeigen. Daher sind die Beugungseffizienzen etwas niedriger.

Im Falle der Polarisationsgitter ist die Polarisationsrichtung des Lichts auf eine solche Art und Weise räumlich moduliert, dass Farbstoffe, die bei einem vorangegangenen Schreibprozess bereits umorientiert worden sind, durch weitere Schreibvorgänge erneut in eine andere Richtung orientiert werden können. Somit löschen später geschriebene holographische Gitter diejenigen Hologramme, die zuvor geschrieben wurden. Es sollte möglich sein, die Belichtung so zu variieren, dass dieser Effekt kompensiert wird und gleiche Beugungseffizienzen auch für Polarisationsgitter erreicht werden. Der gewünschte Effekt konnte jedoch bei 20 überlagerten Gittern weder mit einer Variation der Belichtungszeiten gemäß einer arithmetischen noch einer geometrischen Folge erzielt werden. Offenbar ist ein komplizierterer Algorithmus nötig.

Für die holographische Informationsspeicherung haben beide Arten von Gittern Vor- und Nachteile. Intensitätsgitter erlauben Multiplexing mit gleichen Belichtungszeiten für die einzelnen Hologramme. Polarisationsgitter erzielen in azobenzolhaltigen Polymeren einen Effekt, der bei den meisten anderen holographischen Medien nicht erreicht werden kann. Sie ermöglichen nicht nur die Rekonstruktion von Intensität und Phase des ursprünglichen Objektstrahls, sondern es wird auch dessen Polarisation rekonstruiert [46]. Die rekonstruierte Polarisation kann dabei sogar senkrecht zur Polarisationsrichtung des Referenzstrahls liegen. Dies liefert eine zusätzliche Möglichkeit, Streulicht effizient herauszufiltern, da die Polarisationsrichtung des Streulichts senkrecht auf derjenigen des rekonstruierten Bildes steht [8].

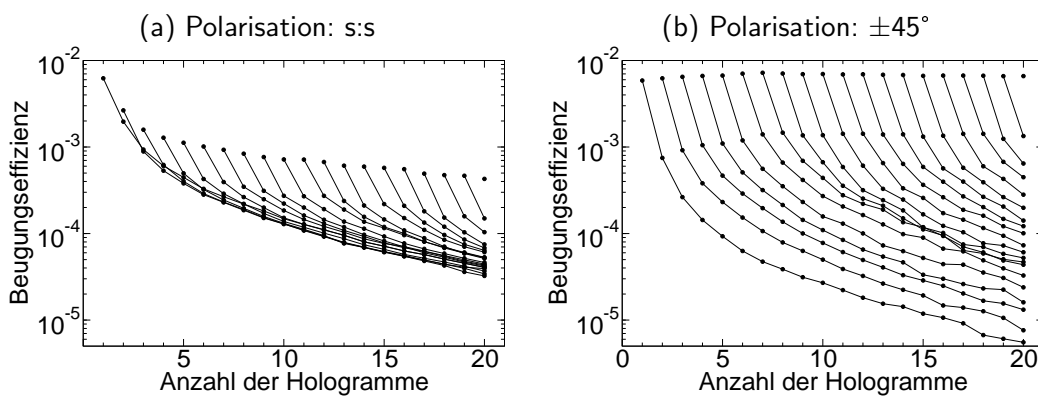


Abbildung 5.11: Entwicklung der einzelnen Hologramme während der Schreibvorgänge in Material **H1a**. Als Funktion der Hologrammanzahl sind die Beugungseffizienzen aller bereits bestehenden Hologramme aufgetragen. Die Linien verbinden jeweils die Daten der selben Hologramme. Die Beugungseffizienzen entsprechen den Maxima in Abb. 5.9a und 5.9c.

Die Abschwächung bereits vorhandener Hologramme beim Schreiben weiterer ist in Abb. 5.11 für Intensitätsgitter (a) sowie für Polarisationsgitter (b) deutlicher dargestellt. Es fällt auf, dass bei den Intensitätsgittern die Beugungseffizienz des jeweils zuletzt geschriebenen Hologramms mit der Zahl der bereits vorhandenen Hologramme abnimmt. Dieses Verhalten ist auf die mit steigender Hologrammanzahl abnehmende Zahl der in Polarisationsrichtung orientierten Farbstoffgruppen zurückzuführen.

Im Falle der Polarisationshologramme ist die Beugungseffizienz des letzten Hologramms hingegen nahezu unabhängig davon, wie viele Hologramme bereits vorher an der selben Stelle eingeschrieben wurden. Die wechselnde Polarisationsrichtung im Gitter ermöglicht es, dass sowohl horizontal als auch vertikal orientierte Farbstoffe erneut angeregt und umorientiert werden können. Dies erklärt jedoch die Beobachtung, dass die Beugungseffizienz der jeweils zuletzt geschriebenen Hologramme nahezu gleich ist, nicht vollständig. Offenbar können sogar Farbstoffgruppen, die parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts orientiert sind, mit einer erheblichen Wahrscheinlichkeit erneut angeregt werden.

Es ist möglich, eine viel größere Zahl überlagerter Hologramme an der selben Stelle der Probe einzuschreiben. Selbstverständlich muss ein Kompromiss zwischen dem Signal-Rausch-Verhältnis und der Anzahl der Hologramme gefunden werden. Die Winkelabhängigkeit der Beugungseffizienzen von 80 Hologrammen ist in Abb. 5.12 für beide Materialien dargestellt. Das Rauschen wird im Wesentlichen von Streulicht verursacht. Da die gebeugten Lichtwellen kohärent mit den gestreuten interferieren, entsteht ein Hintergrundsignal mit komplizierter Winkelabhängigkeit. Abb. 5.13 zeigt sogar 200 fehlerfrei lesbare Hologramme in Material **H1a**.

Selbst bei 200 überlagerten Gittern, die mit der gleichen Fluenz geschrieben wurden, wird eine gleichmäßige Verteilung der Beugungseffizienzen erreicht. In Material **H1a** beträgt die maximal erreichbare Beugungseffizienz eines einzelnen Gitters 25%. Für die in Abb. 5.13 gezeigten 200 Gitter erreicht die Summe der Brechungsindexmodulationen damit etwa 40% des Maximalwertes für ein einzelnes Gitter.

Bei den bisherigen Multiplexing-Messungen wurde jeweils nur eine bestimmte Schreibzeit (und damit Fluenz) gewählt. In Abb. 5.14 sind Messungen gezeigt, in denen der Einfluss unterschiedlicher Fluenz-Werte untersucht wurde. Für jede dargestellte Messkurve wurden 20 Hologramme mit der angegebenen Fluenz eingeschrieben. Nach dem Schreiben jedes einzelnen Hologrammes wurde die Beugungseffizienz als Funktion des Winkels gemessen. Abb. 5.14a zeigt die Beugungseffizienz des ersten geschriebenen Hologrammes direkt nach dem Schreiben und nach dem Schreiben weiterer Hologramme. Es ist zu erkennen, dass die gesamte Kurve bis zu einer

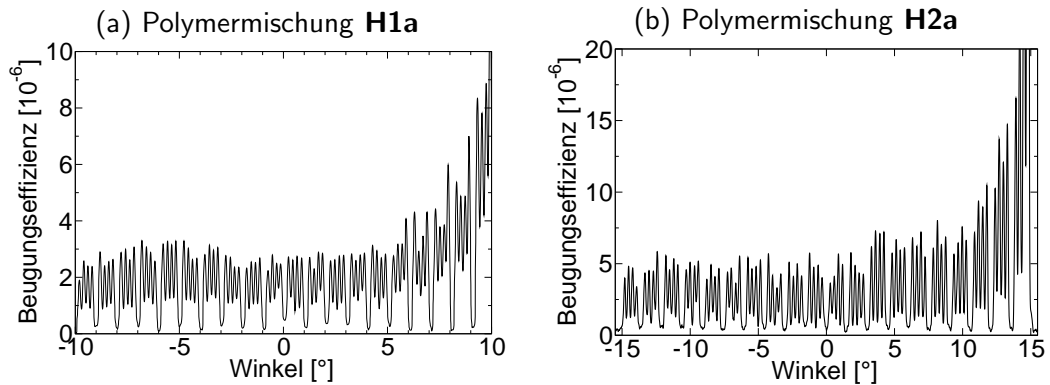


Abbildung 5.12: 80 holographische Gitter, geschrieben unter verschiedenen Winkeln mit einer Fluenz von je 1 J/cm^2 (a) bzw. 5 J/cm^2 (b). Alle Strahlen waren s-polarisiert. In beiden Fällen wurden Gruppen von je vier Hologrammen und einer Lücke geschrieben.

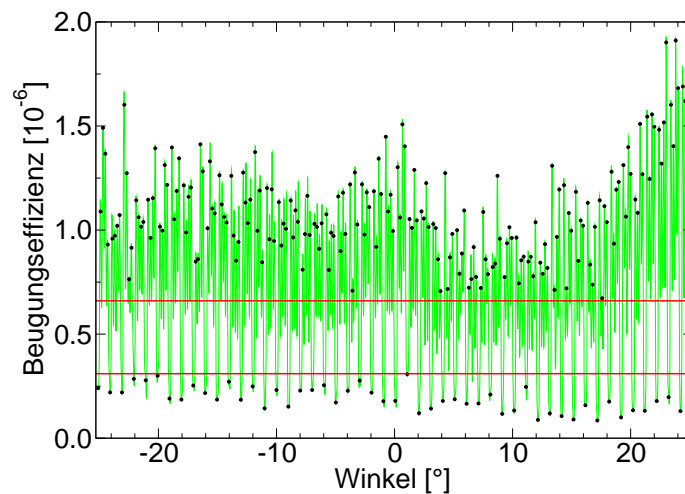


Abbildung 5.13: 200 holographische Gitter, geschrieben in Material H1a unter verschiedenen Winkeln mit einer Fluenz von je 300 mJ/cm^2 . Die Polarisation war s:s. Wie in Abb. 5.12 wurden Gruppen von je vier Hologrammen und einer Lücke geschrieben. Zum Zweck besserer Sichtbarkeit sind die Beugungseffizienzen unter den Winkeln, bei denen die Maxima der Hologramme erwartet werden, mit Punkten markiert. Die Hologramme können eindeutig von den Lücken unterschieden werden, da alle Beugungseffizienzen ober- bzw. unterhalb von zwei deutlich voneinander getrennten Werten liegen, die mit den horizontalen Linien markiert sind.

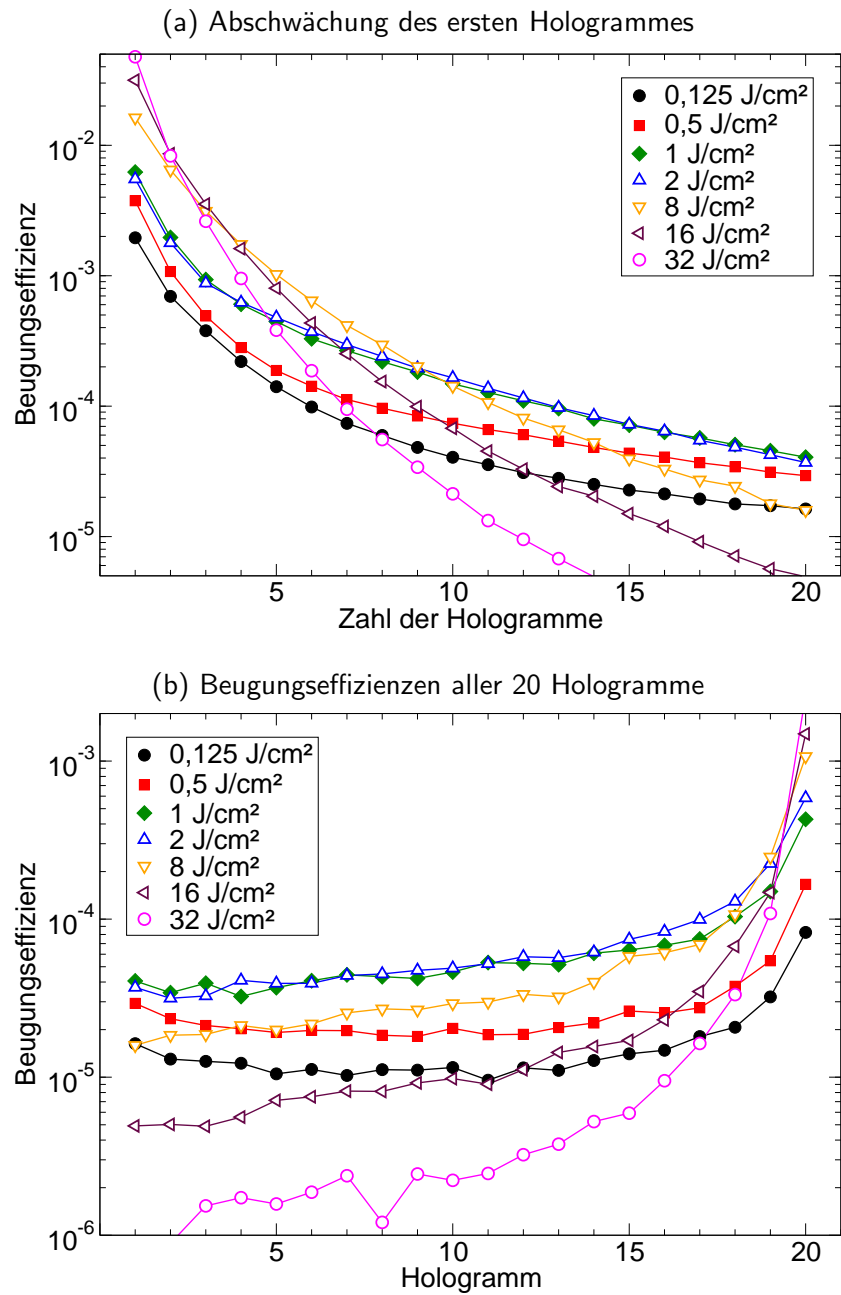


Abbildung 5.14: Abschwächung des ersten geschriebenen Hologrammes durch das Schreiben weiterer (a) und endgültige Verteilung der Beugungseffizienzen aller Hologramme (b) für unterschiedliche Fluenzen, mit der die einzelnen Gitter geschrieben wurden. Alle Gitter wurden jeweils mit der gleichen Fluenz erzeugt. Das holographische Medium war Polymermischung **H1a**. Alle Laserstrahlen waren *s*-polarisiert.

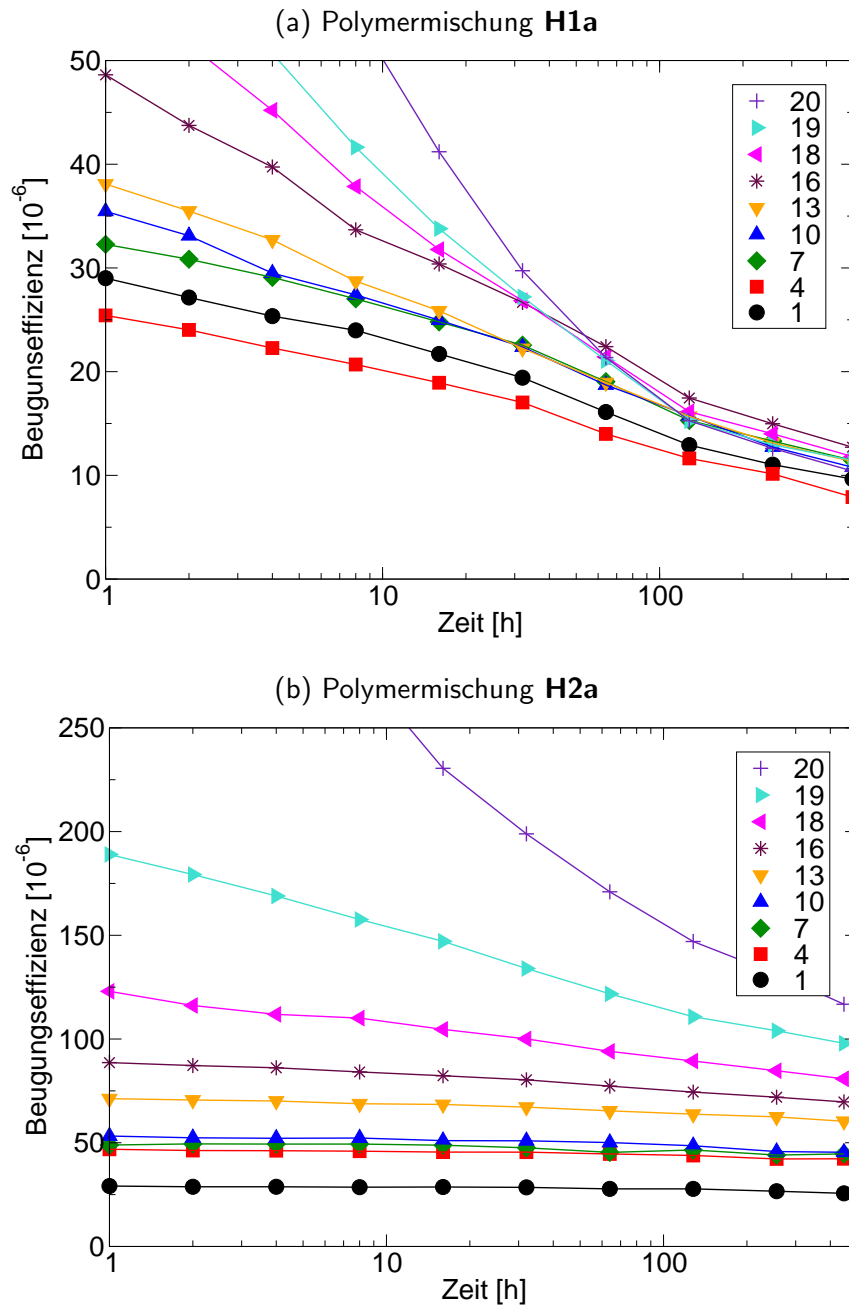


Abbildung 5.15: Zeitliche Relaxation einiger der 20 holographischen Gitter, die mit *s:s*-Polarisation geschrieben wurden. Die Daten zeigen den Zerfall der Hologramme, deren anfängliche Beugungseffizienzen in Abb. 5.9a und 5.10 dargestellt sind.

Fluenz von 2 J/cm^2 auf der logarithmischen Skala lediglich nach oben verschoben wird. Bei größeren Fluenzen ändert sich dagegen der Verlauf der Kurve. Die Beugungseffizienz startet zwar noch höher, wird aber durch das Schreiben weiterer Hologramme stärker abgeschwächt. Nachdem alle Hologramme geschrieben sind, ist bei Fluenzen ab 8 J/cm^2 die Effizienz des ersten Hologrammes sogar schwächer als bei der niedrigsten verwendeten Fluenz von 125 mJ/cm^2 . Die endgültige Verteilung der Beugungseffizienzen aller 20 Hologramme (Abb. 5.14b) zeigt ein ähnliches Verhalten. Im Bereich von $1\text{--}2 \text{ J/cm}^2$ wird ein Maximum erreicht, bis zu dem sich die Kurven nur nach oben verschieben. Höhere Fluenzen bewirken eine dramatische Änderung des Kurvenverlaufes. Bei 32 J/cm^2 unterscheiden sich das erste und das letzte Hologramm um mehr als drei Größenordnungen.

Die zeitliche Stabilität der 20 Gitter, die mit *s:s*-Polarisation in die Polymermischungen **H1a** und **H2a** geschrieben wurden, wurde über einen Zeitraum von drei Wochen beobachtet. Der Abfall der Beugungseffizienzen ist in Abb. 5.15 gezeigt. Während die Gitter in Material **H1a** die Hälfte der ursprünglichen Beugungseffizienzen (Abb. 5.10) nach etwa zwei Tagen erreichen, sind die ersten 15 Gitter in Material **H2a** während der gesamten drei Wochen sehr stabil. Die letzten fünf Gitter zeigen zwar einen Abfall, aber ihre Beugungseffizienzen bleiben dennoch über denjenigen der zuvor eingeschriebenen Gitter. Dieses Verhalten wird mindestens teilweise durch die thermische Relaxation von verbleibenden *cis*-Azobenzolfarbstoffen in den *trans*-Zustand verursacht.

5.4.2 Cyanoazobenzol-Seitenkettenpolymere

Blockcopolymere mit cyanosubstituierten Azobenzolseitenketten weisen auch ohne zusätzliche Mesogene Langzeitstabilität der Orientierung auf (Abb. 5.6), da die Farbstoffe wegen ihres starken Dipolmomentes selbst mesogenen Charakter haben. Sie lassen sich wesentlich schneller reorientieren als Methoxyazobenzol-Farbstoffe mit Dreikernmesogenzusatz. Wegen der geringeren benötigten Schreibzeit wären sie eigentlich zu bevorzugen. Bei Spritzgussproben von Mischungen aus Polystyrol und Cyanoazobenzol-Seitenkettenpolymeren wurde aber beobachtet, dass die erreichbaren Brechungsindexmodulationen wesentlich geringer waren als erwartet. Zunächst wurde ein Polymer untersucht, das wie die Polymere **H1** und **H2** auf Hydroxyethylmetacrylat (HEMA) basiert. Es war nur ein sehr schwaches Gitter erzeugbar, dessen Brechungsindexmodulation zudem nach 24 Stunden auf etwa die Hälfte abfiel. Als Grund wurde vermutet, dass die Cyanosubstituenten durch die thermische Behandlung, die bei einer Präparation aus der Schmelze unumgänglich ist, mit den nicht umgesetzten Hydroxylgruppen reagieren.

Daher wurden für ein weiteres Experiment die verbliebenen Hydroxylgruppen durch polymeranaloge Umsetzung (Abschnitt. 3.1.3) mit Acetylchlorid abgesättigt. Dadurch wurde immerhin eine gewisse Langzeitstabilität erreicht; die Brechungsindexmodulation war aber nach wie vor unbefriedigend. Sie lag nur etwa doppelt so hoch wie zuvor, sank jedoch — abgesehen von einem schnellen Abfall direkt nach dem Ausschalten — während drei Tagen nur um 3%.

Bessere Ergebnisse wurden mit dem auf Polybutadien basierenden Polymer **H3** erzielt. Eine Verschlechterung der Eigenschaften durch die thermische Behandlung trat dennoch auf. Quantitative Messungen am reinen Blockcopolymer sind in Abb. 5.16 gezeigt. Schon bei 50–100 °C ist eine leichte Abnahme der erreichbaren Brechungsindexmodulation zu beobachten; wesentlich reduziert wird sie durch Tempern bei Temperaturen über 100 °C. Es ist bekannt, dass Cyanogruppen verhältnismäßig reaktiv sind. Zudem reduzieren sie die Elektronendichte der Azobindung, was deren Reaktivität verändert. Was im speziellen Fall chemisch genau abläuft, ist unklar. GPC-Messungen zeigen, dass keine Vernetzung auftritt. Im Absorptionsspektrum ist eine Rotverschiebung des Maximums um bis zu 5 nm zu erkennen.

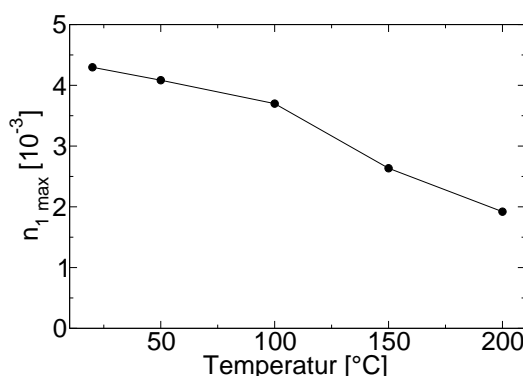


Abbildung 5.16: Maximal erreichbare Brechungsindexmodulation in gerakelten Filmen von Polymer **H3** mit Dicken im Bereich von 5 μm . Je ein Film wurde bei den angegebenen Temperaturen zwei Stunden lang im Vakuum getempert. Die Gitter wurden bei Raumtemperatur mit s:s-Polarisation, 514 nm und 500 mW/cm² geschrieben.

Die Ergebnisse von Winkelmultiplexing-Messungen an der Polymermischung **H3a** sind in Abb. 5.17 gezeigt. Das Verhalten beim Schreiben ist ähnlich wie bei den vorangegangenen Experimenten; die Beugungseffizienzen sind jedoch geringer. Über einen Zeitraum von 10 Tagen sind die Gitter relativ stabil. Dieses Ergebnis untermauert die These, dass eine Stabilisierung mehrerer überlagerter Gitter allein durch eine flüssigkristalline Phase möglich ist. Der Nachteil der langsamen Reorientierbarkeit von Dreikernmesogenen,

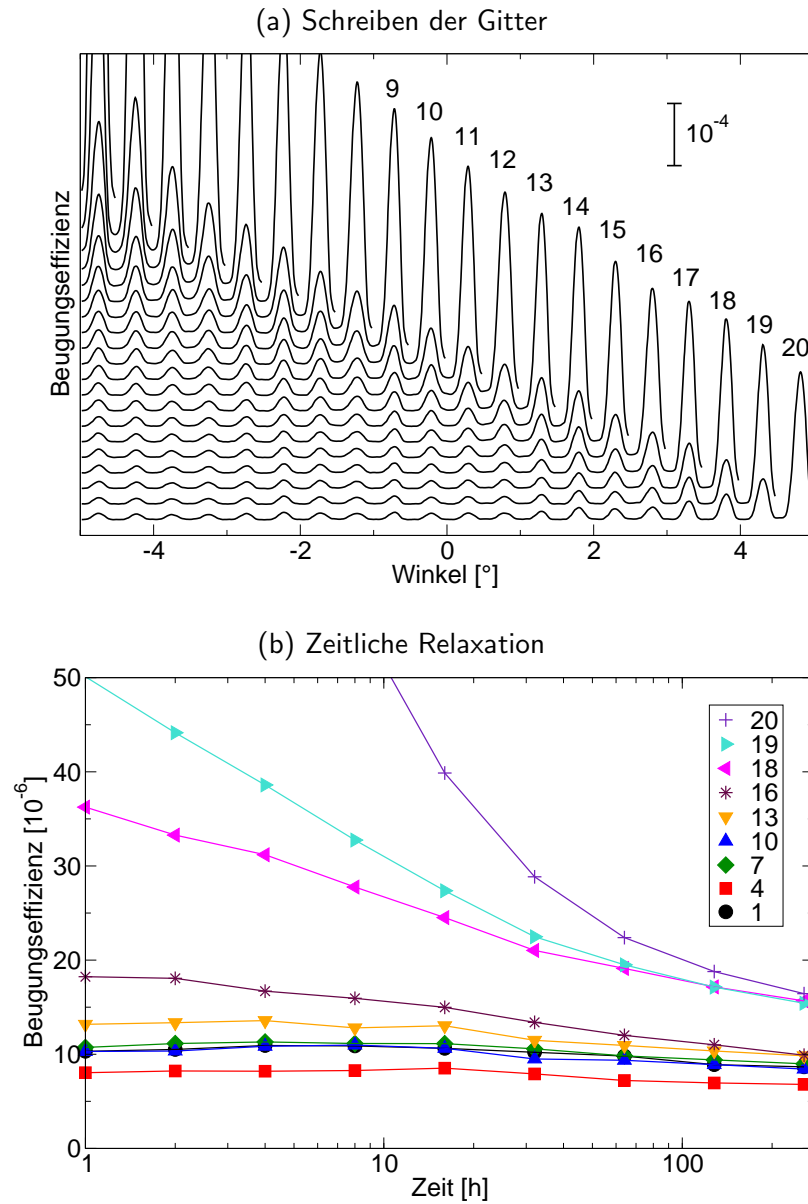


Abbildung 5.17: Winkelmultiplexing von 20 holographischen Gittern in Polymermischung **H3a**. Die Gitter wurden mit einer Fluenz von je 1 J/cm^2 bei einer Intensität von 1 W/cm^2 geschrieben.

wie bei den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Materialien, muss also nicht zwingend in Kauf genommen werden.

5.5 Schreiben und Lesen zweidimensionaler Hologramme

Bei den bisher vorgestellten Messungen wurden stets nur einfache holographische Gitter geschrieben, die keine Information enthielten. Als nächster Schritt in die Richtung zur Speicherung wirklicher Daten wurden zweidimensionale Testbilder eingeschrieben. Abb. 5.18 zeigt acht rekonstruierte Bilder, die an der selben Stelle der Probe unter verschiedenen Winkeln eingeschrieben wurden. Die Bilder wurden insoweit erfolgreich rekonstruiert, dass alle Buchstaben und Zahlen eindeutig lesbar sind. Dennoch ist die Bildqualität nicht optimal.



Abbildung 5.18: Acht rekonstruierte zweidimensionale Bilder, die an der selben Stelle unter verschiedenen Winkeln im Abstand von 1° in Polymermischung **H1a** eingeschrieben wurden. Der Objektstrahl hatte in der Probe einen Durchmesser von etwa 1 mm. Es wurde eine Wellenlänge von 514 nm, s:s-Polarisation und eine Fluenz von je 2 J/cm² verwendet.

Wenn die Fourier-Transformierte zweidimensionaler Datenseiten eingeschrieben wird, ergibt sich das Problem, dass die Intensitätsverteilung in der Fourier-Ebene extrem inhomogen ist. Insbesondere im Zentrum tritt ein sehr heller kleiner Fleck auf. Daher muss im Gegensatz zum Fall einfacher holographischer Gitter ein sehr hoher dynamischer Bereich rekonstruiert werden. Da bei der optischen Fourier-Transformation die komplexe Amplitude des Lichts, bestehend aus Betrag und Phase, transformiert wird und die Phase an allen Stellen gleich ist, entsteht der helle Fleck im Zentrum, d. h. bei den räumlichen Frequenzen $k_x = k_y = 0$. Der Signaloffset, den er bewirkt, kann

verhindert werden, wenn zusätzlich zum Betrag auch die Phase der Lichtwelle in einer solchen Art und Weise moduliert wird, dass die Summe aller komplexen Amplituden Null ergibt. Dies kann bei bestimmten experimentellen Anordnungen durch das von Jang und Shin vorgeschlagene ternäre Modulationsverfahren erreicht werden [47]; es war mit dem hier verwendeten Lichtmodulator jedoch nicht realisierbar.

Ein weiteres Problem stellt das Streulicht dar. Es äußert sich durch die hellen Punkte in den dunklen Bereichen der Bilder. Bis zu einem gewissen Grad dürfte es möglich sein, die Lichtstreuung der Proben zu reduzieren. Die verwendete Probe enthielt viele mikroskopische Luftblasen mit Größen zwischen 5 μm und 50 μm . Dieses Problem konnte im weiteren Verlauf der Forschungsarbeiten durch ein verbessertes Präparationsverfahren behoben werden, jedoch wurde bei allen später hergestellten Spritzgussproben wegen der Eigenschaften der betreffenden Blockcopolymere nur eine deutlich niedrigere Beugungseffizienz erreicht. Einen wesentlichen Beitrag zur Streuung liefern auch die Probenoberflächen. Deren Rauigkeit sollte sich ebenfalls noch reduzieren lassen. Seitens der Messtechnik bieten azobenzolhaltige Polymere die Möglichkeit, Polarisationshologramme einzuschreiben. Es ist möglich, Gitter im Medium zu erzeugen, bei denen das gebeugte Licht senkrecht zum einfallenden Licht polarisiert ist. Nachdem das Streulicht die gleiche Polarisationsrichtung hat wie das einfallende Licht des Referenzstrahls, bietet sich dadurch eine zusätzliche Möglichkeit der Streulichtfilterung durch einen Polarisator [8]. Nach den Ergebnissen von Abschnitt 5.4.1 ist es bei Polarisationshologrammen allerdings notwendig, die Schreibzeiten der einzelnen Hologramme zu variieren.

5.6 Löschen und Wiederbeschreiben

Die lichtinduzierte Orientierung der Farbstoffe eines Azobenzol-Seitenkettenpolymers ist reversibel. Durch Aufheizen des Polymers über den Glaspunkt kann die eingeschriebene Vorzugsorientierung gelöscht werden. Durch geeignete Bestrahlung ist ebenfalls lichtinduziertes lokales Löschen möglich.

In der Literatur wurden erfolgreiche Experimente vorgestellt, bei denen 10000 optische schreib-lösch-Zyklen in azobenzolhaltigen Materialien durchgeführt werden konnten [48, 49]. Das Löschen erfolgte dabei mit UV-Licht. Diese Methode ist jedoch für die Volumenholographie nicht anwendbar, da der Löschstrahl das Polymer wegen dessen starker Absorption im UV-Bereich nicht durchdringen kann. Es gibt ebenfalls Versuche, die eingeschriebene Orientierung mit einem Strahl der zum Schreiben verwendeten Wellenlänge zu löschen [25, 43, 50–53]; hierbei wurden jedoch jeweils maximal

zwei Löschprozesse durchgeführt.

5.6.1 Entwicklung des optimalen Algorithmus

Die naheliegendste Methode, ein Gitter mit der Wellenlänge zu löschen, mit der es auch geschrieben wurde, besteht darin, einen weiteren Laserstrahl zu verwenden, der senkrecht zu den ursprünglichen Strahlen polarisiert ist. Der zeitliche Verlauf der Beugungseffizienz beim Schreiben eines Gitters mit *s:s*-Polarisation und anschließendem Löschen mit *p*-polarisiertem Licht ist in Abb. 5.19 gezeigt. Nach dem Abschalten der Schreibstrahlen tritt zunächst, wie üblich, für einige Sekunden eine gewisse Relaxation auf, die aber, zumindest bei flüssigkristallinen Polymeren, schnell einen Grenzwert erreicht. Nach dem Einschalten des Löschrstrahls sinkt die Beugungseffizienz kontinuierlich und strebt mit der Zeit gegen Null.

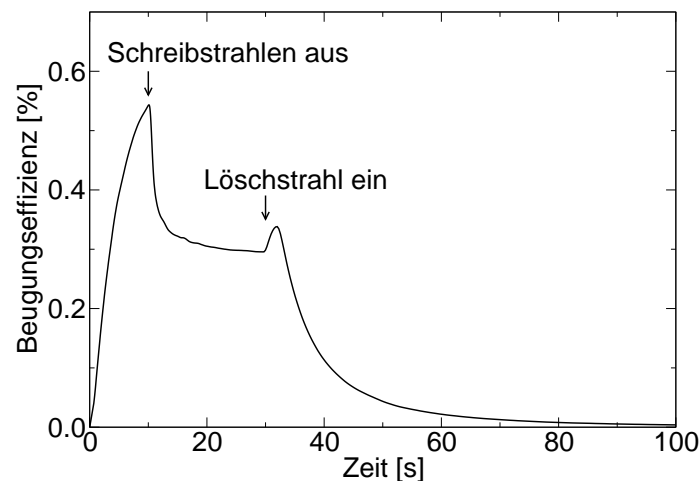


Abbildung 5.19: Veranschaulichung von Schreiben und Löschen. Zunächst wird 10 s lang ein Gitter mit *s:s*-Polarisation in Material **H1a** geschrieben. 20 s nach Abschalten der Schreibstrahlen wird das Hologramm mit einem *p*-polarisierten Strahl gelöscht. Wellenlänge: 514 nm; Intensität: 1 W/cm².

In den ersten zwei Sekunden nach Einschalten des Löschrstrahls wird überraschenderweise ein Anstieg der Beugungseffizienz beobachtet. In den hellen Bereichen des holographischen Gitters entsteht beim Schreiben eine erhöhte Orientierung der Seitenketten in *p*-Richtung. Damit kann der Löschrstrahl in diesen Bereichen zunächst einen größeren Anteil der Farbstoffgruppen anregen, was zu einem *cis-trans*-Populationsgitter führt. Die ansteigende *cis*-Population ist vermutlich die Ursache für das kurzfristige Anwachsen der

Beugungseffizienz. Für die angestrebte Löschung des Gitters hat dieser Effekt keine wesentliche Bedeutung.

In Abb. 5.20a sind 50 nach diesem Prinzip durchgeführte Schreib- und Löschzyklen dargestellt. Die Beugungseffizienz wurde jeweils eine Sekunde nach Abschalten von Schreibstrahlen bzw. Löschstrahl gemessen. Es ist einerseits zu erkennen, dass die Beugungseffizienz des Gitters mit jedem Schreibzyklus zunimmt. Dies ist für sich genommen ein nützlicher Effekt. Andererseits nimmt auch die verbleibende Beugungseffizienz nach dem Löschen zu. Mit steigender Zyklenzahl wird also das Löschen immer ineffektiver. Zum Verständnis dieses Effektes ist in Abb. 5.20b die Brechungsindexmodulation aufgetragen, die proportional zur Quadratwurzel der Beugungseffizienz ist. Die Differenz der Brechungsindexmodulation nach den Schreib- und nach den Löschprozessen bleibt konstant. Es bildet sich somit ein Untergrundwert von $\overline{n_1}$ aus.

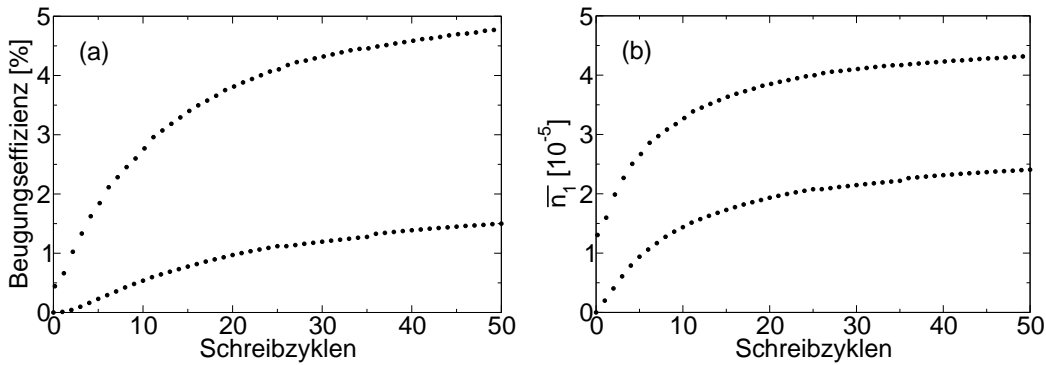


Abbildung 5.20: Versuch, mit s:s-Polarisation in Material **H1a** geschriebene holographische Gitter mit *p*-polarisiertem Licht zu löschen. Beugungseffizienz (a) und über die Probendicke gemittelte Brechungsindexmodulation (b) jeweils nach dem Schreiben und nach dem Löschen für 50 Schreibzyklen. Schreiben: 1 J/cm²; Löschen: 5 J/cm²; Wellenlänge: 514 nm; Intensität: 1 W/cm².

Das Ansammeln eines Untergrundsignales lässt sich verhindern, wenn man symmetrische Bedingungen wählt, indem man jedes zweite Gitter gegenphasig einschreibt. Ein derartiges Experiment ist in Abb. 5.21 gezeigt. Hierbei stellt sich nach 10 bis 20 Zyklen ein Gleichgewicht ein, das selbst nach 2000 Schreibzyklen noch erhalten bleibt. Nach wie vor werden die Hologramme nicht vollständig gelöscht; die Beugungseffizienz wird jetzt jedoch bereits um einen Faktor 10 abgeschwächt. Die Methode ist nicht auf Hologramme übertragbar, die Information enthalten. Das unvollständige Löschen ist darauf zurückzuführen, dass die Beugungseffizienz bei Bestrahlung mit *p*-polarisiertem Licht zwar gegen Null konvergiert, den Wert aber nach end-

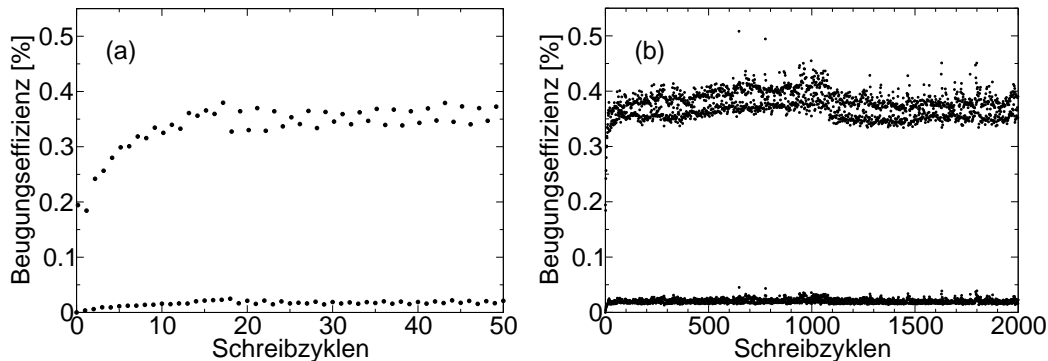


Abbildung 5.21: Mit *s:s*-Polarisation und alternierender Phase in Material **H1a** geschriebene holographische Gitter, die mit *p*-polarisiertem Licht gelöscht werden. Graph (a) zeigt die ersten 50 der insgesamt 2000 Schreibzyklen aus Graph (b). Schreiben: 1 J/cm^2 ; Löschen: 5 J/cm^2 ; Wellenlänge: 514 nm ; Intensität: 1 W/cm^2 .

lichen Zeiten nicht vollständig erreicht.

Um diese Probleme zu umgehen, wird im Folgenden zum Löschen ein zweites holographisches Gitter verwendet, das genau das Negativ zu dem eingeschriebenen Gitter darstellt. Dies wird erreicht, indem einer der beiden Schreibstrahlen um 180° phasenverschoben wird. Auch im Fall von Hologrammen, die zweidimensionale Information enthalten, müsste die gleiche Information erneut geschrieben werden, wobei einer der beiden Laserstrahlen um 180° phasenverschoben sein muss. Bei diesem Verfahren wird die Probe durch den Schreib- und den Löschvorgang in der Summe an allen Stellen mit der gleichen Fluenz beleuchtet. Theoretisch müsste also das Gitter vollständig ausgelöscht werden. Um ein Wiederbeschreiben zu ermöglichen, ist es notwendig, die Azobenzol-Seitenketten wieder in die Polarisationsrichtung der Schreibstrahlen zu orientieren; daher wird anschließend wiederum mit einem *p*-polarisierten Strahl belichtet.

Abb. 5.22 zeigt die Daten von 2000 nach diesem Verfahren durchgeführten Schreib- und Löschzyklen einfacher holographischer Gitter. Wie auch im vorangegangenen Versuch steigt die Beugungseffizienz der geschriebenen Hologramme während der ersten zehn Zyklen an und erreicht einen konstanten Wert. Der Anstieg ist auf die durch den *p*-polarisierten Strahl verursachte zunehmende Orientierung der Farbstoffe in *s*-Richtung zurückzuführen. Die Reduzierung der Beugungseffizienz durch die Löschvorgänge ist deutlich stärker als im Experiment zuvor. Sie beträgt durchschnittlich etwa zwei Größenordnungen.

Die nach wie vor nicht vollständige Auslöschung und das Rauschen sind nicht allein auf das Polymer, sondern teilweise auch auf die Apparatur zu-

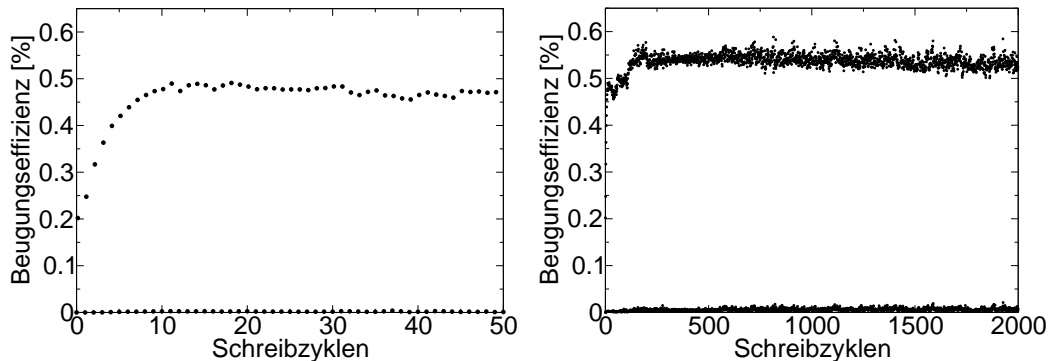


Abbildung 5.22: Mit *s:s*-Polarisation in Material **H1a** geschriebene holographische Gitter, die mit einem gegenphasigen Gitter und anschließender *p*-polarisierter Beleuchtung gelöscht werden. Schreiben: 1 J/cm^2 *s:s*-polarisiert; Löschen: 1 J/cm^2 *s:s*-polarisiert (Gegenphase), 5 J/cm^2 *p*-polarisiert; Wellenlänge: 514 nm ; Intensität: 1 W/cm^2 .

rückzuführen. Unter Anderem verursacht die Wärmeentwicklung des für die Steuerung der Phasenverschiebung verwendeten Schrittmotors (Abb. 4.3) Konvektion der Luft. Diese wurde für die weiteren Experimente so weit wie möglich reduziert, indem zur Ansteuerung des Schrittmotors eine geringere Stromstärke verwendet wurde. Weiterhin weisen die Shutter-Öffnungszeiten eine Streuung von einigen Millisekunden auf.

Die Länge der Zeit, mit der mit *p*-polarisiertem Licht beleuchtet wird, kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. In Abb. 5.23 sind die Ergebnisse eines Experimentes gezeigt, bei dem nur mit 1 J/cm^2 nachbeleuchtet wurde. Die nach einigen Zyklen erreichte Sättigung der Beugungseffizienz beträgt nur etwa die Hälfte des Wertes, der mit einer Nachbelichtung mit 5 J/cm^2 erreicht wurde, liegt aber immer noch über der Beugungseffizienz nach dem ersten Schreibprozess. Das Verhältnis zwischen den Beugungseffizienzen nach dem Schreiben und nach dem Löschen ist hier um einen Faktor zwei schlechter als im Experiment zuvor. Prinzipiell ist zu erwarten, dass durch Ungenauigkeiten verursachte Fehler bei einer längeren Nachbelichtung mit *p*-polarisiertem Licht besser ausgeglichen werden.

Der Abfall der Beugungseffizienz zwischen dem ersten und dem zweiten geschriebenen holographischen Gitter ist auf den ersten Blick rätselhaft, aber reproduzierbar. Vermutlich trägt beim ersten geschriebenen Hologramm ein *cis-trans*-Populationsgitter zur Beugung bei, während in den weiteren Zyklen bereits das Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Zustand erreicht ist. Im Fall der längeren Nachbelichtung mit *p*-polarisiertem Licht fällt dieser Effekt nicht so stark ins Gewicht, da er durch die zunehmende Ausrichtung der

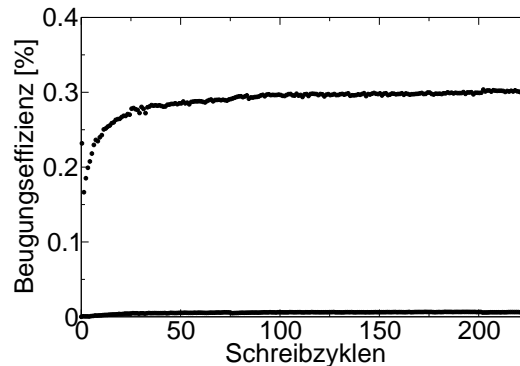


Abbildung 5.23: Wiederbeschreiben mit kürzerer Löschzeit. Der p -polarisierte Strahl wurde mit einer Fluenz von 1 J/cm^2 pro Zyklus eingestrahlt. Alle anderen Bedingungen sind wie in Abb. 5.22.

Chromophore in s -Richtung überlagert wird. Bei genauem Hinsehen ist auch in den beiden vorangegangenen Experimenten eine kleine Anomalie zwischen den Effizienzen der ersten beiden Gitter zu erkennen. Dort hebt sie sich jedoch nicht sehr stark vom Rauschen ab.

5.6.2 Untersuchung verschiedener Materialien

Im Folgenden werden zwei der Materialien, in denen die Gitter auch langzeitstabil sind, auf Wiederbeschreibbarkeit untersucht. Ergebnisse von Messungen in Material **H2a**, das Methoxyazobenzol und Dreikernmesogene enthält, sind in Abb. 5.24 gezeigt. Wegen der etwas langsameren Reorientierung wurde eine längere Belichtungszeit gewählt. Während der ersten zehn Zyklen steigt die Beugungseffizienz an und erreicht dann einen stabilen Wert. Selbst nach 1000 Zyklen sind keine irreversiblen Prozesse im Material zu erkennen. Der Löschvorgang schwächt die Beugungseffizienz um mehr als zwei Größenordnungen ab.

Bei Polytermischung **H3a**, die Cyanoazobenzol-Seitenketten enthält, ist das Verhalten wesentlich anders (Abb. 5.25). Die Beugungseffizienz nach den Schreibvorgängen erreicht nach 25 Zyklen ein Maximum und fällt dann wieder ab. Bis Zyklus 300 ist der Abfall relativ steil und setzt sich etwa bis Zyklus 1200 fort. Danach bleibt die Beugungseffizienz bis zum Ende der Messung näherungsweise konstant. Der irreversible Abfall tritt bei den in den vorangegangenen Messungen verwendeten Methoxyfarbstoffen nicht auf und ist daher eindeutig auf die Cyanogruppe zurückzuführen. Offenbar wird durch die Bestrahlung eine unbekannte chemische Reaktion verursacht. Möglicherweise handelt es sich um die gleiche Reaktion, die auch bei höheren Temperaturen

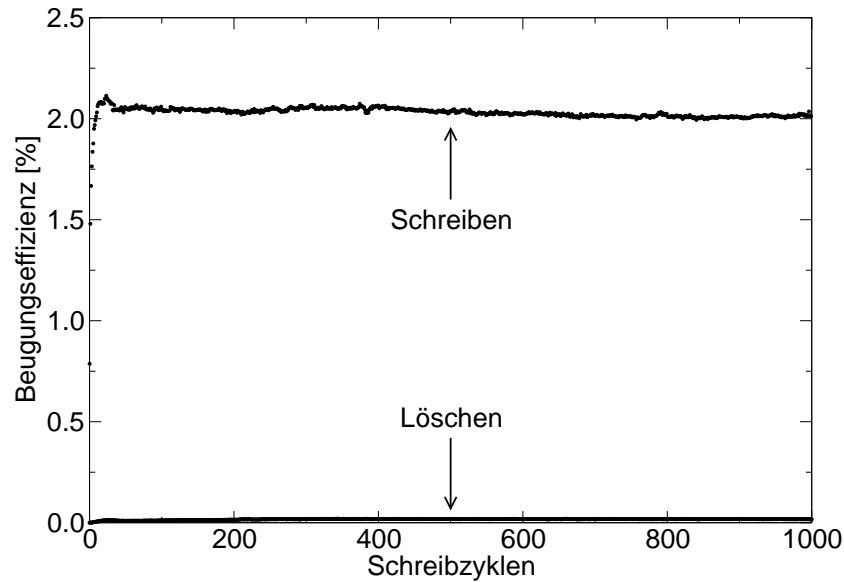


Abbildung 5.24: Verhalten von Material **H2a** bei zahlreichen Schreib- und Löschzyklen. Schreiben: 10 J/cm^2 s:s-polarisiert; Löschen: 10 J/cm^2 s:s-polarisiert (Gegenphase), 50 J/cm^2 p-polarisiert; Wellenlänge: 514 nm ; Intensität: 1 W/cm^2 .

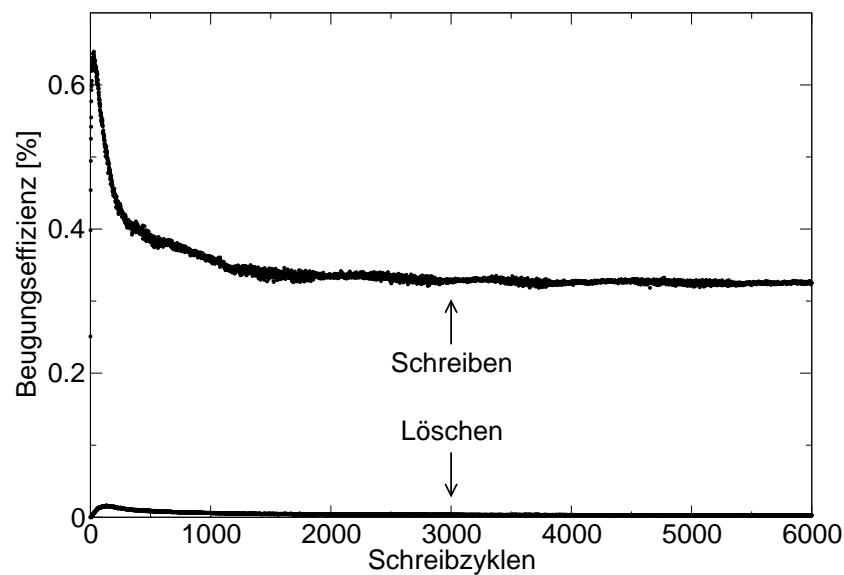


Abbildung 5.25: Verhalten von Material **H3a** bei zahlreichen Schreib- und Löschzyklen. Schreiben: 1 J/cm^2 s:s-polarisiert; Löschen: 1 J/cm^2 s:s-polarisiert (Gegenphase), 5 J/cm^2 p-polarisiert; Wellenlänge: 514 nm ; Intensität: 1 W/cm^2 .

auftritt (Abb. 5.16). In beiden Fällen wird den Farbstoffgruppen Energie zugeführt. Nach Zyklus 1200 können Gitter geschrieben und gelöscht werden, ohne dass deren Beugungseffizienz weiter abnimmt. Es muss also auch dann noch ein Azobenzolderivat vorhanden sein. Entweder entsteht bei der lichtinduzierten Reaktion ein anderer Azobenzolfarbstoff, oder die Reaktion ist reversibel und hat ihr Gleichgewicht erreicht.

5.7 Lichtinduzierte Längenänderung

Bei manchen holographischen Materialien treten lichtinduzierte Volumenänderungen auf. Alle bekannten Photopolymere schrumpfen während der Polymerisation [4]. Dies stellt für technische Anwendungen ein Problem dar, da bei zu starkem Schrumpfen die eingeschriebene Information auf Grund der geänderten Geometrie nur schwer wieder ausgelesen werden kann. Je größer die Datenseiten sind, die auf einmal eingeschrieben werden sollen, umso genauer müssen die Abmessungen des Speichermediums konstant bleiben.

Um die azobenzolhaltigen Polymermischungen auf Längenänderungen zu untersuchen, wurde jeweils zunächst ein schwaches holographisches Gitter mit einer Fluenz von 1 J/cm^2 eingeschrieben und anschließend die Änderung dessen Gitterperiode gemessen. Um thermische Effekte zu minimieren, wurde eine relativ niedrige Intensität von 50 mW/cm^2 verwendet. Die Probe wurde periodisch jeweils für 5 Sekunden mit dem Schreibstrahl beleuchtet, dann 5 Sekunden lang im Dunkeln gelassen, und anschließend wurde ein Messwert aufgenommen. Die bereits durch das Schreiben der Gitter verursachte Längenänderung wurde durch ein Extrapolationsverfahren mit berücksichtigt.

Abb. 5.26 zeigt Messungen an Material **H1a**. Für die Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht wurde die Längenänderung parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung gemessen. Abgesehen von dem Verhalten unmittelbar zu Beginn wird in beiden Fällen eine Ausdehnung beobachtet. Wird mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt, so beobachtet man eine vorübergehende Ausdehnung, die bei weiterer Bestrahlung wieder nahezu vollständig auf Null zurückkehrt.

Eine Erklärung dieser Beobachtungen ist wie folgt möglich. Obwohl die Seitenketten zu Beginn makroskopisch ungeordnet sind, liegen sie innerhalb der einzelnen Mikrophasen des Blockcopolymers jeweils mit gleicher Orientierung vor. Wird mit linear polarisiertem Licht bestrahlt, so orientieren sich die Seitenketten in einer Ebene. Die planare Orientierung hat eine geringere Ordnung als die ursprüngliche lineare Orientierung und benötigt daher mehr Volumen. Bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht erreicht man ei-

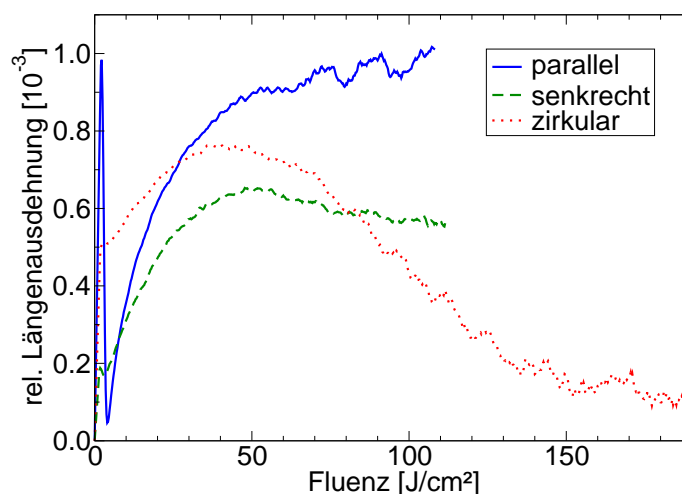


Abbildung 5.26: Relative Längenausdehnung von Material **H1a** bei Bestrahlung mit Licht von 514 nm Wellenlänge. Die Polarisationsrichtungen sind relativ zu der Richtung angegeben, in der die Ausdehnung gemessen wird.

ne lineare Orientierung der Farbstoffe. Daher geht das Volumen nach einer durch eine vorübergehende Unordnung verursachten Ausdehnung auf den ursprünglichen Wert zurück.

In allen drei Fällen beobachtet man zu Beginn eine sehr schnelle Ausdehnung, die bei etwa 2 J/cm^2 ihr Maximum bzw. ihre Sättigung erreicht. Im Fall von linear polarisiertem Licht ist sie parallel zur Polarisationsrichtung besonders stark, verschwindet aber kurz nach ihrem Erscheinen wieder nahezu vollständig. Die Maxima treten bei einer Fluenz auf, für die man das Erreichen des Gleichgewichts zwischen *cis*- und *trans*-Zustand der Farbstoffe erwartet. Offenbar ist das Aufbrechen der Ordnung durch die Ausbildung der gewinkelten *cis*-Form ebenfalls mit einer Ausdehnung verbunden.

Die obige Erklärung für die beobachtete lichtinduzierte Ausdehnung beruht auf der Vorstellung, dass nach der Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht innerhalb der Kugeln keine Vorzugsorientierung vorhanden ist. Daher ist anzunehmen, dass die Ausdehnung bei einem stark flüssigkristallinen Material — abgesehen von dem Effekt auf Grund der *cis*-Anregung — nicht auftritt. Eine entsprechende Messung an Material **H2a** ist in Abb. 5.27 dargestellt.

Nach wie vor tritt aber eine Ausdehnung auf. Ein quantitativer Vergleich der Messungen ist schwierig, da sowohl die Zusammensetzungen der Blockcopolymere als auch diejenige der Polymermischungen verschieden sind. Es fällt auf, dass die schnelle Ausdehnung zu Beginn, verglichen mit der weiteren langsameren Ausdehnung, viel stärker ausgeprägt ist, als bei der

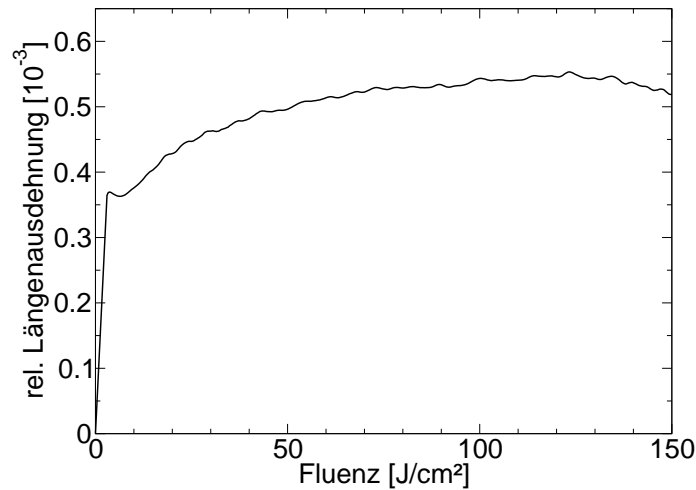


Abbildung 5.27: Relative Längenausdehnung von Material **H2a** bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht von 514 nm Wellenlänge. Die Ausdehnung wurde senkrecht zur Polarisationsrichtung gemessen.

entsprechenden Messung an Material **H1a**. Bei Material **H2a** beträgt die schnelle Ausdehnung 67% der Gesamtausdehnung senkrecht zur Polarisationsrichtung, während sie bei Material **H1a** nur einen Anteil von 28% hat. Der starke Anstieg zu Beginn ist dadurch zu erklären, dass bei Material **H2a** zu Beginn ein höherer Ordnungsgrad vorliegt als bei Material **H1a**. Die Isomerisierung der Farbstoffe in die *cis*-Geometrie ist daher mit einer stärkeren Volumenausdehnung verknüpft.

Der weitere Anstieg ist ebenfalls verständlich, da in flüssigkristallinen Polymeren zwar eine Vorzugsorientierung vorliegt, die Ordnung aber wesentlich geringer als in niedermolekularen Flüssigkristallen ist, insbesondere wenn die Seitenketten unterhalb der Glas temperatur des Polymers umorientiert werden. Auch die in Abschnitt 5.1.2 beobachtete Nachentwicklung der eingeschriebenen Gitter spricht dafür, dass die Ordnung durch die Bestrahlung mit Licht reduziert wird. Als Folge kann sie sich anschließend mit der Zeit wieder erhöhen.

In einem azobenzolhaltigen Homopolymer wurden bereits lichtinduzierte Dichteänderungen beobachtet [54]. Unter den Tälern eines Oberflächenreliefs wurde eine etwas niedrigere und unter den Bergen eine etwas erhöhte Dichte gemessen. Die verwendete Messmethode erlaubte jedoch keine Bestimmung einer eventuellen Änderung der mittleren Dichte, wie sie mit den hier vorgestellten Messungen nachgewiesen wurde.

Für die Anwendung der Materialien als Medien für holographische Datenspeicherung ist die beobachtete Längenänderung so gering, dass sie sich

nicht negativ auswirken dürfte. Sie ist geringer als der relative Schrumpf der besten Photopolymere, der bei $1 \cdot 10^{-3}$ liegt [4].

5.8 Diskussion

Von den in diesem Kapitel untersuchten Materialien hat Polymermischung **H2a** die besten Eigenschaften für eine Anwendung als wiederbeschreibbares volumenholographisches Medium. Die erfüllten Anforderungen und verbleibenden Hindernisse sind im Folgenden kurz zusammengestellt.

Erfüllte Anforderungen:

- Die Speicherung einer großen Zahl überlagerter Hologramme ist möglich (bis zu 200).
- Die Langzeitstabilität der eingeschriebenen Daten ist sehr gut (> 2 Jahre).
- Das Medium kann sehr oft wiederbeschrieben werden (> 1000 mal).
- Lichtinduzierte Längenänderungen sind hinreichend gering ($< 10^{-3}$).

Noch zu untersuchende Eigenschaften:

- Die Stabilität der eingeschriebenen Daten bei erhöhten Temperaturen muss quantitativ untersucht werden.
- Das Verhalten beim Einschreiben realistischer zweidimensionaler Bitmuster muss genauer untersucht werden.

Verbleibende Hindernisse:

- Der Schreibvorgang ist nicht hinreichend schnell.
- Lesen mit Licht der Schreibwellenlänge zerstört die Information.

Es konnte gezeigt werden, dass azobenzolhaltige Blockcopolymere eine ganze Reihe der für ein wiederbeschreibbares holographisches Medium notwendigen Eigenschaften erfüllen. Insbesondere schließen sich Stabilität der Information und Wiederbeschreibbarkeit nicht gegenseitig aus. Stabilität und relativ kurze Schreibzeiten sind ebenfalls keine Gegensätze. In dem Material mit der höchsten Sensitivität (**H3**) sind die eingeschriebenen Gitter stabil.

Seit Azobenzolfarbstoffe für Anwendungen als holographisches Speichermedium untersucht werden, waren die benötigten langen Schreibzeiten stets ein Kritikpunkt. Bei den hier untersuchten Materialien ist jedoch noch Optimierungspotential vorhanden. Bei dem für Winkelmultiplexing verwendeten Material **H2a** wurde nicht genau das optimale Verhältnis zwischen Farbstoffgruppen und Mesogenen verwendet. Würden statt der Methoxyazobenzol-Farbstoffen mit zusätzlichen mesogenen Seitenketten Cyanoazobenzole verwendet, wäre mit einer Erhöhung der Sensitivität um einen Faktor zehn zu rechnen. Um die Farbstoffe durch die Herstellung der Polymermischung und das Spritzgussverfahren nicht zu beschädigen, müsste jedoch ein Präparationsverfahren verwendet werden, das bei Raumtemperatur erfolgen kann. Unter Umständen wäre es möglich, das Blockcopolymer in Styrol zu lösen und dieses durch Zugabe eines Initiators zu polymerisieren. Derartige Versuche wurden unternommen, scheiterten bisher aber an technischen Schwierigkeiten. Das Problem der begrenzten Wiederbeschreibbarkeit bliebe dabei jedoch bestehen. Eventuell kann ein anderer Farbstoff gefunden werden, der ähnliche physikalische Eigenschaften aber eine bessere chemische Stabilität als Cyanoazobenzol aufweist.

Prinzipiell kann die Schreibzeit durch Verwendung einer höheren Laserleistung reduziert werden. Das absorbierte Licht verursacht jedoch eine Erwärmung des Polymers, die mit zunehmender Lichtleistung ansteigt. Die Erwärmung führt zu thermischer Ausdehnung, die sich negativ auf die Hologramme auswirkt, und im Extremfall zum Schmelzen des Materials. Eine Farbstoffumorientierung kann auch mit extrem kurzen Belichtungszeiten erreicht werden. Es ist möglich, Azobenzolfarbstoffe durch einzelne Nanosekunden-Laserpulse umzuorientieren [55]. Wenn die an der selben Stelle der Probe zu schreibenden Hologramme nicht unmittelbar nacheinander erzeugt, sondern dazwischen andere Bereiche beschrieben werden, bis die erste Position ausreichend abgekühlt ist, erlaubt die Verwendung hochenergetischer Laserpulse möglicherweise eine wesentlich Erhöhung der Datenrate.

Da im Fall zweidimensionaler Bitmuster das Schreiben und das Lesen mit der selben Wellenlänge erfolgen müssen und die Umorientierung der Seitenketten vollständig reversibel ist, führt das Auslesen der Daten zu einem Ausbleichen der Hologramme. Während beim Schreibprozess eine hohe Sensitivität des Mediums erwünscht ist, ist sie daher beim Lesen von Nachteil. Nachdem die untersuchten Materialien lokal gelöscht werden können und sehr oft wiederbeschreibbar sind, wäre jedoch eine Auffrischung der Information nach dem Auslesen möglich, wie sie auch beim DRAM-Speicher durchgeführt wird.

Kapitel 6

Konsequenzen der Kramers–Kronig-Relationen für die Beugung an dicken Gittern

6.1 Einführung

Die Beugung von monochromatischem Licht an dicken Phasen- und Absorptionsgittern wurde bereits umfangreich sowohl theoretisch [13, 14] als auch experimentell [56] untersucht. Wenig Beachtung wurde jedoch den Eigenschaften des transmittierten Strahls, also der nullten Beugungsordnung, geschenkt. Im Falle von dicken Gittern tritt nur eine einzige weitere Beugungsordnung auf, nämlich die erste. Somit führt das Auftreten der ersten Ordnung in der Nähe des Bragg-Winkels zu einer winkelabhängigen Abschwächung des Strahls nullter Ordnung.

Nach der Kramers–Kronig-Theorie ist die Abschwächung oder Verstärkung von Licht stets mit einer Phasenverschiebung verbunden. Die Wechselwirkung einer Lichtwelle mit Materie kann mit einer komplexen Suszeptibilität des Materials beschrieben werden, deren Real- bzw. Imaginärteil mit der Phasenverschiebung bzw. Amplitudenänderung zusammenhängen. Nachdem die Suszeptibilität eine analytische Funktion sein muss, sind ihr Real- und Imaginärteil nicht voneinander unabhängig, sondern durch die Kramers–Kronig-Relationen verknüpft.

Üblicherweise wird die Suszeptibilität als Funktion der optischen Frequenz untersucht. Starke Veränderungen treten in der Nähe von Anregungsfrequenzen elektronischer Übergänge oder Schwingungen des Materials auf. Die Absorption ist dabei mit einer Änderung des Brechungsindex („anomale Dispersion“) verbunden. Die Kramers–Kronig-Relationen sind jedoch viel

allgemeiner, da sie rein mathematischen Ursprungs sind. Sie sind nicht auf einen bestimmten physikalischen Effekt beschränkt. Deswegen können sie mit jeder Variablen verwendet werden, solange die Suszeptibilität als Funktion dieser Variablen die notwendigen mathematischen Bedingungen erfüllt. Sie muss gegen Null konvergieren, wenn das Argument gegen Unendlich strebt, und darf mindestens in einer der beiden komplexen Halbebenen keine Polstellen haben.

Ein Beispiel, das bereits in der Literatur diskutiert wurde, stellt die optische Frequenzverdopplung in polaren Kristallen dar. Dabei erfährt die eingestrahelte Grundwelle eine Phasenverschiebung, die von der Abweichung vom Phasenanpassungswinkel der Frequenzverdopplung abhängt. Der physikalische Ursprung dieses Effektes sind die kaskadierten¹ $\chi^{(2)}$ -Prozesse der Frequenzverdopplung oder Differenzfrequenzbildung [57]. Die Phasenverschiebung kann mit den Kramers–Kronig-Relationen analytisch berechnet werden, wenn die Abschwächung der Grundwelle als Funktion des Fehlanpassungswinkels ausgedrückt wird [58, 59].

In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit wird ein drittes Beispiel untersucht, nämlich die Phasenverschiebung des transmittierten Strahles in einem dicken holographischen Gitter nahe dem Bragg-Winkel. Der analytische Ausdruck, der aus der Kramers–Kronig-Theorie folgt, wird mit experimentellen Daten verglichen, die in einem photoadressierbaren Blockcopolymer gemessen wurden.

6.2 Theorie

Für kleine Modulationen ($\nu \ll 1$) gilt für die Beugungseffizienz eines dicken Gitters näherungsweise

$$\eta = \nu^2 \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \quad (6.1)$$

[vgl. Gl. (2.14)]. Die Bedeutung der Parameter ist in Gl. (2.6) – Gl. (2.8) erläutert. Bei dieser Näherung bestimmt ν die Beugungseffizienz des Gitters, während der Parameter ξ , der im Folgenden die Variable sein wird, mit der Winkelabhängigkeit des Bragg-Peaks zusammenhängt. Für dicke Gitter mit hoher Winkelauflösung (d. h. $|\Delta\theta| \ll 1$) und $\theta_0 = 0$ hängt ξ linear mit $\Delta\theta$ zusammen, und ν ist näherungsweise konstant.

Die Ausbreitung von Licht in transparenten Materialien kann durch eine komplexe Transmissionsfunktion

$$\tilde{\Phi}(\xi) = \phi(\xi) - i\delta(\xi) \quad (6.2)$$

¹nacheinander ablaufend

beschrieben werden, die die elektrischen Feldstärken des in die Probe eintretenden und aus ihr austretenden Lichtes gemäß

$$E(t) = E_0(t) \exp \left[-i \tilde{\Phi}(\xi) \right] \quad (6.3)$$

in Beziehung setzt. Die Abschwächung des Strahls nullter Ordnung ist durch die Beugungseffizienz η bestimmt:

$$\delta(\xi) = -\ln \sqrt{1 - \eta(\xi)}, \quad (6.4)$$

was für $\eta \ll 1$ durch

$$\delta(\xi) = \frac{1}{2} \eta(\xi) \quad (6.5)$$

genähert werden kann. Der Imaginärteil von $\tilde{\Phi}(\xi)$ lautet dann

$$\delta(\xi) = \frac{\nu^2}{2} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2}. \quad (6.6)$$

Gleichung (6.6) beschreibt die gleiche funktionale Abhängigkeit wie in dem Fall der kaskadierten $\chi^{(2)}$ -Prozesse im Bereich der nichtlinearen Optik. Nach den Kramers–Kronig-Relationen ergibt sich der zugehörige Realteil zu [58]

$$\phi(\xi) = \frac{\nu^2}{2\xi} \left(\frac{\sin(2\xi)}{2\xi} - 1 \right), \quad (6.7)$$

und die vollständige Transmissionsfunktion lautet [59]

$$\tilde{\Phi}(\xi) = -\frac{i\nu^2}{(2i\xi)^2} \left(e^{-2i\xi} + 2i\xi - 1 \right). \quad (6.8)$$

Der Real- und der Imaginärteil sind in Abb. 6.1 dargestellt. Die Funktion $\tilde{\Phi}(\xi)$ hat in der gesamten komplexen Zahlenebene keine Singularitäten und konvergiert für $|\xi| \rightarrow \infty$ in der unteren Halbebene gegen Null. Somit sind die Kramers–Kronig-Relationen anwendbar.

Die maximale Phasenverschiebung tritt für $\xi = \pm\pi/2$ auf. Sie hängt mit der maximalen Beugungseffizienz (bei $\xi = 0$) gemäß

$$\phi_{\max} = \pm \frac{\eta_{\max}}{\pi} \quad (6.9)$$

zusammen. Eine Phasenverschiebung des transmittierten Strahls ist auch in Kogelniks Theorie enthalten. Sie wurde aber in seiner Veröffentlichung [13] nicht explizit berechnet.

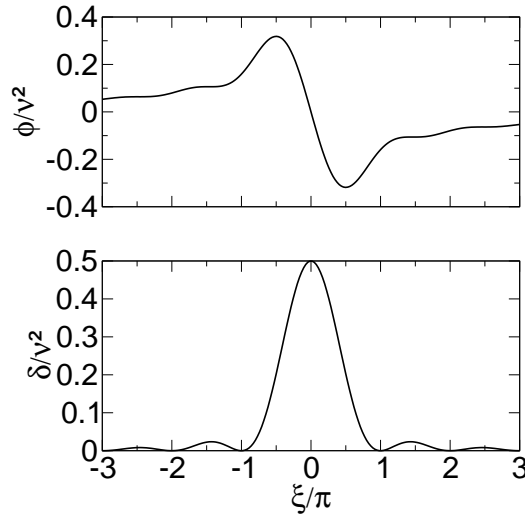


Abbildung 6.1: Realteil (oben) und Imaginärteil (unten) von $\tilde{\Phi}(\xi)$.

6.3 Experimentelles

Als holographisches Material wurde Polymermischung **H1a** in Form einer Spritzgussprobe von 25 mm Durchmesser und 1.1 mm Dicke verwendet. Der Brechungsindex betrug $1,60 \pm 0,05$. Das Material wurde in der Schmelze gemischt und per Spritzguss in die gewünschte Form gebracht. Die weiteren in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Temperprozesse zur Beseitigung von Scherorientierung und Luftblasen wurden in diesem Fall nicht durchgeführt.

Holographische Gitter wurden mit dem in Abschnitt 4.1 erläuterten Aufbau geschrieben. Dabei wurden eine Wellenlänge von 514,5 nm, eine Intensität von 125 mW/cm² pro Schreibstrahl und *s*-Polarisation verwendet. Die Schreibzeiten variierten zwischen 5 und 20 Minuten.

Zur Messung der Phasenverschiebung diente das in Abb. 6.2 dargestellte Interferometer. Der Strahl eines Helium–Neon-Lasers ($\lambda = 632,8$ nm) wurde in zwei Teile aufgespalten. Ein Teilstrahl wurde durch die Probe fokussiert, während der andere als Referenzstrahl um die Probe herum geführt wurde. Die Linse L1 hatte eine Brennweite von 1 m und war notwendig, um am Ort der Probe eine ebene Wellenfront zu erzeugen.

Für die winkelabhängige Messung der Abschwächung wurde die Leistung des transmittierten Strahls (Ordnung 0) unmittelbar mit einer Photodiode aufgenommen. Um die Phasenverschiebung zu detektieren, wurde diese Photodiode entfernt und der transmittierte Strahl mit dem Referenzstrahl auf einer CCD-Kamera (Sanyo VCB-3512P) überlagert, so dass sich Interferenzringe ergaben. Linse L2 bewirkte, dass beide Strahlen auf der Kamera den

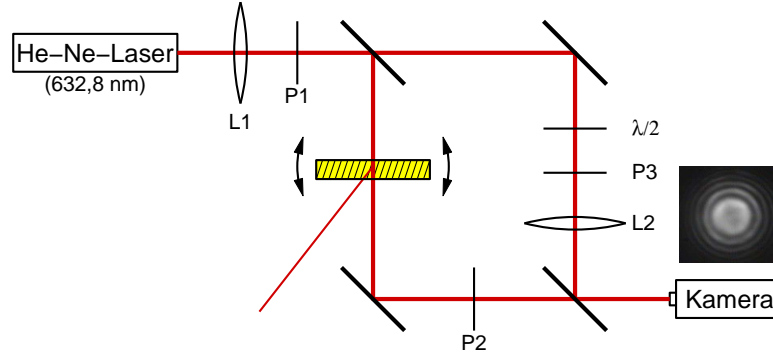


Abbildung 6.2: Interferometer zur Messung der Phasenverschiebung des Strahls nullter Beugungsordnung.

gleichen Durchmesser, aber unterschiedliche Divergenz hatten. Gleiche Intensität beider Strahlen wurde mit einer $\lambda/2$ -Platte im Referenzstrahl eingestellt. Die Polarisatoren P1–P3 gewährleisteten vertikale Polarisation in allen Teilen des Aufbaus. Die Probe war auf einem Drehtisch montiert, der durch einen Schrittmotor angetrieben wurde.

Die Phasenverschiebung des transmittierten Strahls wurde durch Anpassen einer geeigneten Funktion an die aufgenommenen Interferenzmuster errechnet. Dabei wurde angenommen, dass beide interferierenden Strahlen ein gaußförmiges Profil aufweisen, wobei aber die Zentren, Breiten und Intensitäten verschieden sein können. Die Interferenzringe werden durch einen radialen Gangunterschied $\propto \sin r^2$ gut beschrieben. Um die Rechenzeit zu minimieren, wurden nicht die kompletten zweidimensionalen Intensitätsverteilungen, sondern nur ein linearer Querschnitt durch das Zentrum gefittet. Trotz der dadurch nicht vollständig ausgenutzten Information waren die Fehler der Fits immer noch viel kleiner als die durch Luftströmungen und Temperaturschwankungen verursachten Fluktuationen.

Unter den beschriebenen Annahmen ergibt sich für die Intensität I als Funktion der Ortsvariablen x auf dem Kamera-Chip

$$I(x) = I_0 + I_1(x) + I_2(x) + 2\sqrt{I_1(x)I_2(x)} \sin\left(\omega(x - x_3)^2 + \phi\right) \quad (6.10)$$

mit

$$I_1(x) = a_1 e^{-b_1(x-x_1)^2}, \quad (6.11)$$

$$I_2(x) = a_2 e^{-b_2(x-x_2)^2}. \quad (6.12)$$

$I_1(x)$ und $I_2(x)$ sind die Intensitätsverteilungen der einzelnen Strahlen. Die zu bestimmende Phasenverschiebung ϕ sowie alle anderen Variablen sind Fitparameter. I_0 ist dabei nicht notwendigerweise eine wirkliche Lichtintensität,

sondern im wesentlichen der bei der Digitalisierung des PAL-Signals entstehende Untergrund.

Das Drehen einer dicken planparallelen Probe verursacht immer eine Phasenverschiebung, da sich die Weglänge des Lichts im Material ändert. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde das Gitter so eingeschrieben, dass der Bragg-Winkel senkrecht auf der Oberfläche stand (d. h. $\theta_0 = 0$ und $2\Lambda \cos \psi = \lambda/n_0$). Der verbliebene Untergrund der Phasenverschiebung wurde vor dem Einschreiben des Gitters gemessen und nach der Messung mit Hologramm abgezogen. Das Signal–Rausch-Verhältnis wurde verbessert, indem jeweils über 200 Messungen des Untergrundes und 50 Messungen des Signals gemittelt wurde. Daraus ergab sich ein Fehler von $\pm 0,25^\circ$ für jeden Datenpunkt.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Phasenverschiebung in Abhängigkeit der Abweichung vom Bragg-Winkel wurde für drei holographische Gitter gemessen, die unterschiedliche Beugungseffizienzen aufwiesen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.3 gemeinsam mit den zugehörigen Beugungseffizienzen dargestellt.

Die zwei Gitter mit den niedrigeren Beugungseffizienzen haben eine Winkelbreite von $0,13^\circ$ (FWHM), was nach Gl. (6.1) einer effektiven Hologrammdicke von $0,56$ mm entspricht. Diese ist wegen der starken Absorption bei der Schreibwellenlänge (optische Dichte $0,5$) kleiner als die Probendicke. Die Beugungskurve des stärksten Gitters ist etwas schmaler, was auf eine größere Eindringtiefe der Schreibstrahlen nach anhaltender Bestrahlung hinweist. Für die maximalen Beugungseffizienzen von 7%, 18% und 24% werden nach Gl. (6.9) Phasenverschiebungen von $\pm 1,3^\circ$, $\pm 3,3^\circ$ bzw. $\pm 4,4^\circ$ erwartet, die jeweils bei $\pm 0,07^\circ$ auftreten sollten. Die Winkel, bei denen in den experimentell bestimmten Kurven in Abb. 6.3a die Maxima auftreten, stimmen gut mit diesem Wert überein. Die Kurve für das stärkste Gitter ist wiederum etwas schmaler. Die Werte der Phasenverschiebungen sind jedoch etwas kleiner als erwartet. Mögliche Ursache sind Inhomogenitäten in der Probe und Störungen der Wellenfronten von Schreib- und Leselaser. Diese Fehlerquellen verursachen auch eine Abweichung der gemessenen Beugungskurve von der Theorie. Für die stärkeren Beugungseffizienzen könnten auch Abweichungen von der in Gl. (6.5) gemachten Näherung beitragen.

Es wurde experimentell bestätigt, dass die Beugung von Licht an dicken Gittern mit einer Phasenverschiebung des transmittierten Strahls der Beugungsordnung Null verknüpft ist. Diese Phasenverschiebung wird durch die Wechselwirkung des Lichts mit dem Gitter verursacht und hängt direkt mit

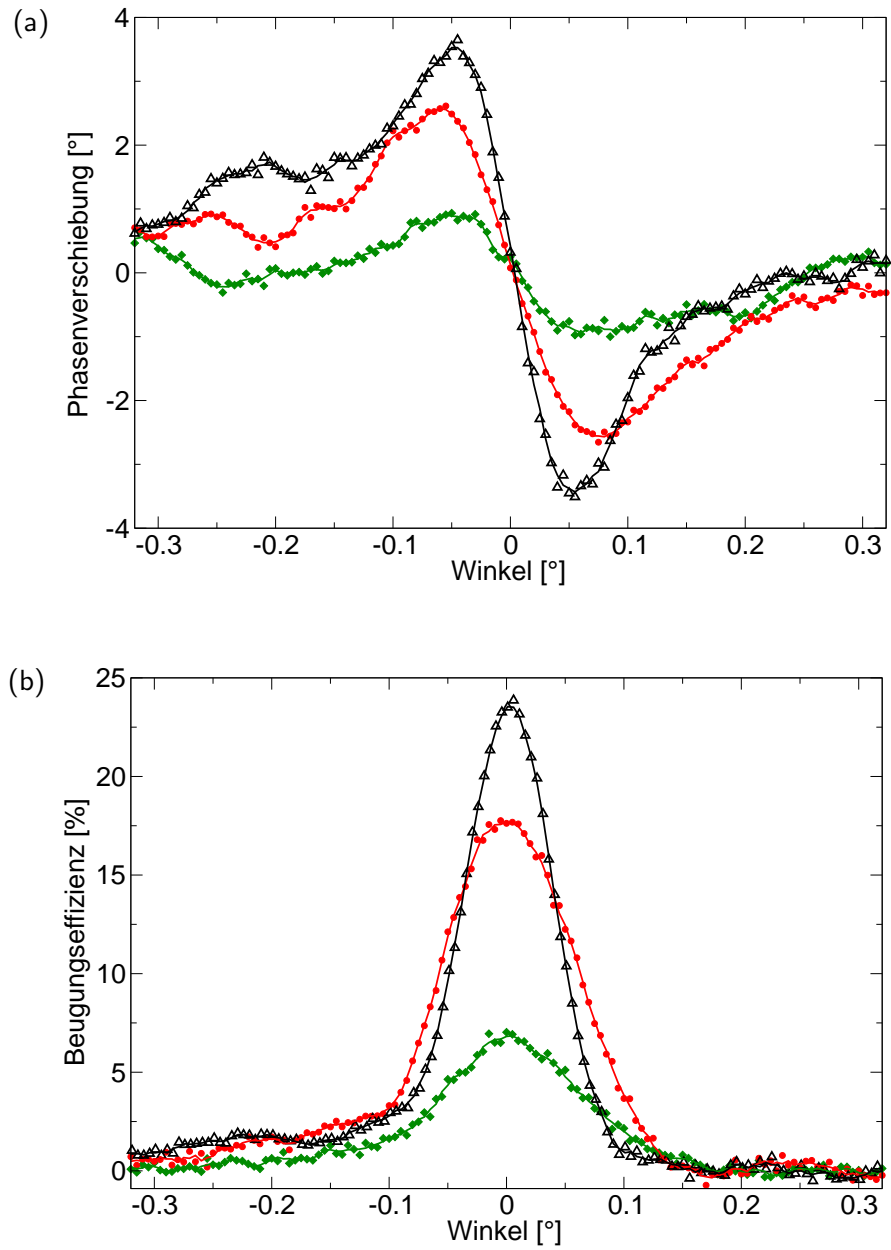


Abbildung 6.3: Phasenverschiebung des transmittierten Lichts (a) und Beugungseffizienz (b) als Funktion der Abweichung vom Bragg-Winkel (gemessen außerhalb der Probe) für drei verschiedene holographische Gitter. Die Variable der Abszisse ist also $\arcsin(n_0 \sin \Delta\theta)$.

der Abschwächung des Strahls nullter Ordnung durch Beugung in die erste Ordnung zusammen. Die Phasenverschiebung wurde als Funktion der Abweichung vom Bragg-Winkel an dicken holographischen Gittern in einem photoadressierbaren Blockcopolymer gemessen und mit analytischen Berechnungen verglichen. Die gemessene Phasenverschiebung stellt ein weiteres Beispiel für die allgemeine Anwendbarkeit der Kramers–Kronig-Theorie dar. Andere Anwendungen sind das bekannte Dispersionsverhalten in der Umgebung einer Absorptionslinie (als Funktion der Frequenz) und — im Zusammenhang mit der optischen Frequenzverdopplung — die intensitätsabhängige Phasenverschiebung der Grundwelle in einem $\chi^{(2)}$ -Kristall in der Umgebung des Phasenanpassungswinkels (als Funktion der Abweichung von diesem).

Kapitel 7

Oberflächenreliefs auf Perfluoroazobenzolpolymeren

7.1 Einführung

Kurze Perfluoroalkylsegmente $(\text{CF}_2)_n$ können als Bausteine für selbstorganisierende Materialien verwendet werden. Wenn sie mit anderen Einheiten — wie Alkylketten — zu teilfluorierten Gruppen verbunden werden, bilden diese Materialien in der Nähe der Oberfläche sehr stark geordnete smektische Mesophasen aus. Solche teilfluorierten Gruppen haben nicht nur flüssigkristalline Eigenschaften, sondern sie können auch geordnete Oberflächen mit niedriger Oberflächenspannung aufweisen [60, 61]. Wenn perfluorierte Gruppen an Azobenzoleinheiten angehängt werden, tritt ebenfalls Selbstorganisation auf, und es wird eine stark hydrophobe Oberfläche mit flüssigkristalliner Ordnung ausgebildet [37]. Bei Bestrahlung mit einem Lichtintensitätsgitter oder Polarisationsgitter kann in den fluorierten azobenzolhaltigen Polymeren Photoisomerisierung stattfinden, was zu einer Ausbildung von Oberflächenreliefs (SRGs) führen kann. Die ausgebildete Oberflächenstruktur könnte die hydrophoben Eigenschaften möglicherweise weiter erhöhen [62, 63]. Im Folgenden wird die Ausbildung von SRGs auf fluorierten azobenzolhaltigen Polymeren untersucht und gezeigt, dass Wachstumsrate und Amplitude der SRGs von der Länge der Perfluoroalkylkette abhängen. Es wird ebenfalls nachgewiesen, dass es möglich ist, die Ausbildung des Oberflächengitters mit einer geeigneten fluorierten Azobenzolseitenkette vollständig zu unterbinden.

In den meisten Studien über die Ausbildung von Oberflächengittern wurden amorphe Azobenzolpolymere verwendet. Es gibt jedoch auch Publikationen über Oberflächengitter auf flüssigkristallinen Azobenzolpolymeren [39, 64–66]. Dies ist jedoch nach Wissen des Autors die erste Untersuchung,

bei der flüssigkristalline Polymere mit Perfluoroalkylazobenzol-Seitenketten Oberflächenreliefs entwickeln. Die meisten flüssigkristallinen Polymere haben die Eigenschaft, dass sich die Moleküle parallel zur Oberfläche orientieren. Bei den hier verwendeten Polymeren orientieren sich die Seitenketten hingegen senkrecht zur Oberfläche.

7.2 Experimentelles

Im Folgenden werden Perfluoroalkylazobenzol-Polymere mit unterschiedlicher Länge der Perfluoroalkylkette und statistische Copolymere untersucht, die zusätzlich Methoxyazobenzol-Seitenketten enthalten. Struktur, Zusammensetzung und flüssigkristalline Eigenschaften der verwendeten Polymere sind in Abschnitt 3.3.5 beschrieben. Die Proben wurden bei 90 °C mit einer Konzentration von 70 mg/ml in Trifluortoluol gelöst, durch 0,2 µm Polytetrafluorethylenfilter (PTFE) filtriert und bei 80 °C gerakelt. Zur Bestimmung der Filmdicken wurden Kratzer in den Filmen erzeugt und diese mit dem AFM vermessen.

Holographische Polarisationsgitter mit einer Periode von 1 µm wurden mit zwei senkrecht zueinander linear polarisierten Strahlen eines Argon-Ionenlasers mit einer Wellenlänge von 488 nm und einer gemeinsamen Intensität von 8 W/cm² erzeugt. Die Polarisationsrichtungen waren +45° bzw. -45° relativ zu der durch die beiden Strahlen aufgespannten Ebene orientiert. Diese Kombination der Polarisationsrichtungen erzeugt ein holographisches Gitter homogener Intensität, aber wechselnder Polarisation (Tab. 2.1) und führt nach der Erfahrung früherer Messungen in Verbindung mit einer möglichst hohen Laserintensität zum effektivsten Wachstum von Oberflächengittern [39]. Während des Einschreibevorganges wurde die Beugungseffizienz eines s-polarisierten Laserstrahls mit 685 nm Wellenlänge gemessen (Abb. 4.1). Nachdem die Beugung am Oberflächengitter in den meisten Fällen wesentlich stärker als diejenige am Brechungsindexgitter im Innern des Polymerfilms war, konnte nach Gl. 2.17 die Gitterhöhe berechnet werden. Nach Beendigung des Schreibvorganges wurden die endgültigen Gitteramplituden durch AFM-Aufnahmen überprüft. Die Filmdicken und die Höhe der erhaltenen Oberflächengitter sind in Tab. 7.1 aufgelistet. Da wegen der hohen Laserintensität lokale Erwärmung auftreten kann, die wiederum von der Absorption des Polymerfilms abhängt, wurde die Absorption der einzelnen Filme ebenfalls gemessen. Abb. 7.1 zeigt je eine Aufnahme eines Rasterkraftmikroskops (AFM) vor und nach dem Bestrahlen der Probe **F2a** mit einem Polarisationsgitter. Die Aufnahmen zeigen, dass die Oberfläche trotz der niedrigen Oberflächenspannung und der Selbstorganisation sehr glatt ist.

Probe	n	Umsatz [%]	Filmdicke [nm]	Absorption [%]	Höhe des SRG [nm]
F1	4	100	300	7	220
F2a	6	100	300	10	200
F2b	6	50	450	8	250
F3	8	100	550	14	0
F4	OCH ₃	100	750	13	375
F5	6; OCH ₃	100	350	6	260
F6	8; OCH ₃	100	1100	12	0

Tabelle 7.1: Dicke der Polymerfilme, Bruchteil des vom Film absorbierten Lichts bei 488 nm Wellenlänge und senkrechtem Einfall sowie Amplitude der Oberflächengitter (Spitze–Spitze). Die Struktur der Materialien ist in Abschnitt 3.3.5 erläutert.

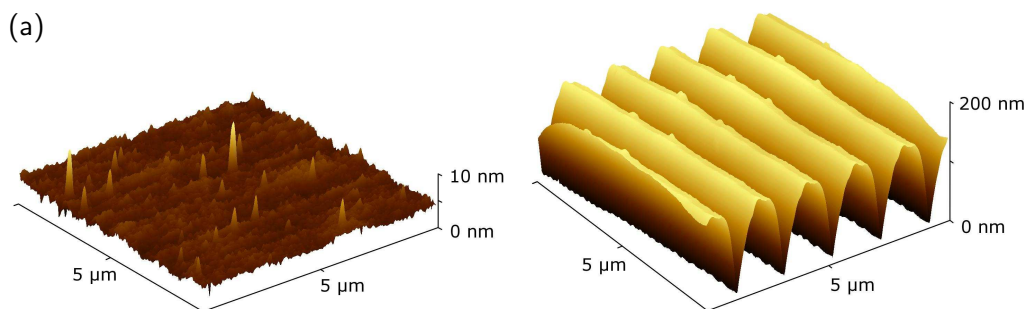


Abbildung 7.1: AFM-Aufnahme des Polymerfilmes **F2a** vor (a) und nach (b) dem Einschreiben eines Oberflächengitters. Die Aufnahme (b) wurde nach dem Überschreiten der maximalen Gitteramplitude von 200 nm gemacht.

7.3 Homopolymere

Zunächst wurden die Perfluoroalkylazobenzol-Polymere mit 100% umgesetzten Seitengruppen (**F1**, **F2a** und **F3**) auf die Bildung von Oberflächengittern hin untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Polymere **F1** und **F2a** unter den gegebenen Bedingungen Oberflächengitter ausbildeten, während die Oberfläche von Polymer **F3** auch nach mehrstündiger Bestrahlung unverändert eben blieb. Obwohl Polymer **F3** kein Oberflächengitter ausbildete, wurde das Licht des Leselasers dennoch an der Probe gebeugt.

Wenn auf Polymerfilmen Oberflächengitter entstehen, steigt normalerweise zu Beginn des Schreibprozesses die Beugungseffizienz einige Sekunden lang an, fällt auf ein lokales Minimum und steigt dann erneut. Der Grund für diese Erscheinung besteht darin, dass das Oberflächengitter gegenphasig zu dem Volumengitter im Polymer ist. Zu Beginn tritt hauptsächlich am Vo-

lumengitter Beugung auf. Nach einigen Sekunden wird jedoch die Beugung am Oberflächengitter wesentlich stärker.

Dieses lokale Minimum wurde beim Schreiben eines holographischen Gitters in Polymer **F3** nicht gefunden. Es konnte auch mit dem AFM kein Oberflächengitter nachgewiesen werden. Beide Beobachtungen zeigen, dass die Farbstoffgruppen im Innern des Films nach wie vor orientiert werden können, was aufgrund ihrer Anisotropie zu einem Brechungsindexgitter führt. Die zeitliche Entwicklung der Brechungsindexmodulation wurde nach Gl. 2.5 berechnet und ist in Abb. 7.2 dargestellt. Das Messergebnis unterstützt die Vorstellung, dass die Ausbildung von Oberflächengittern durch die geordnete Oberfläche verhindert wird und dass keineswegs eine allgemein schlechte Orientierbarkeit der Seitenketten in diesem Polymer vorliegt.

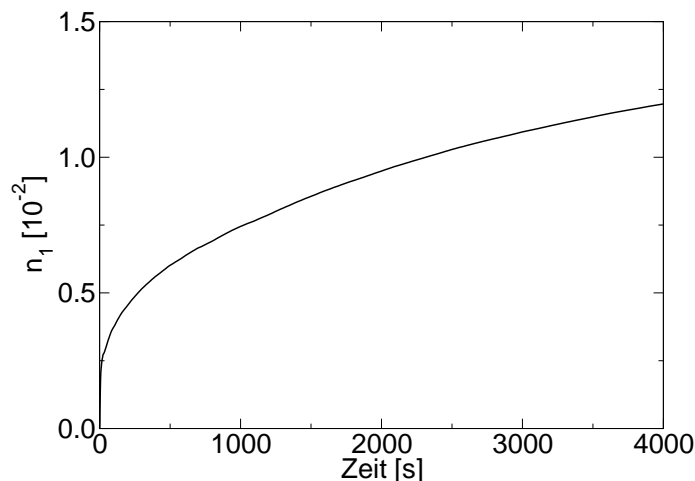


Abbildung 7.2: Erste räumliche Fourierkomponente der Brechungsindexmodulation als Funktion der Schreibzeit für Polymer **F3**. Schreibintensität: 8 W/cm².

Die Amplituden der Oberflächengitter sind in Tab. 7.1 aufgelistet; eine AFM-Aufnahme eines der Gitter ist in Abb. 7.1b dargestellt. Abb. 7.3 zeigt das Wachstum der Oberflächengitter als Funktion der Zeit für die Polymere **F1** und **F2a**. Polymer **F3** bildete kein Oberflächengitter aus. Der einzige Unterschied zwischen den drei Polymeren besteht in der Länge ihrer Perfluoroalkyl-Seitengruppen. Nach dem von Barrett vorgeschlagenen Mechanismus des freien Volumens [67] sollte die Effizienz der Oberflächengitterbildung mit der Masse und dem Volumen des Farbstoffes ansteigen. Man würde also das schnellste Wachstum des Oberflächengitters für Polymer **F3** erwarten, was nicht der Fall ist.

Aus kantennaher Röntgenfeinstruktur-Absorptionsspektroskopie (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure; NEXAFS) und Kontaktwinkelmessun-

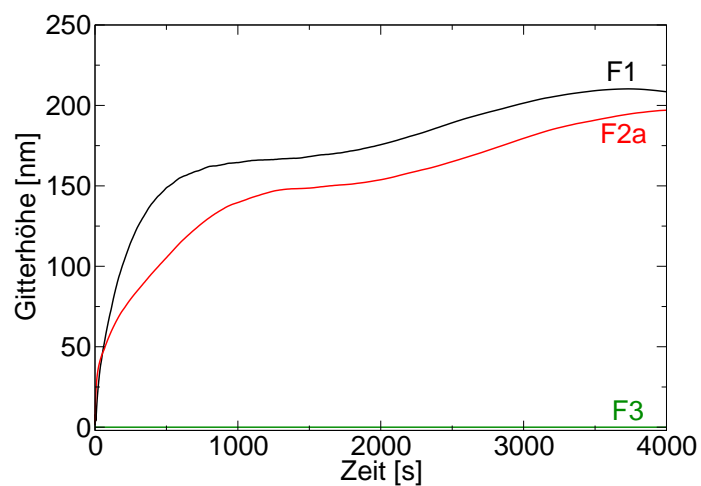


Abbildung 7.3: Gitterhöhe bei dreien der Perfluoroalkyl-Polymere als Funktion der Schreibzeit. Schreibintensität: 8 W/cm^2 .

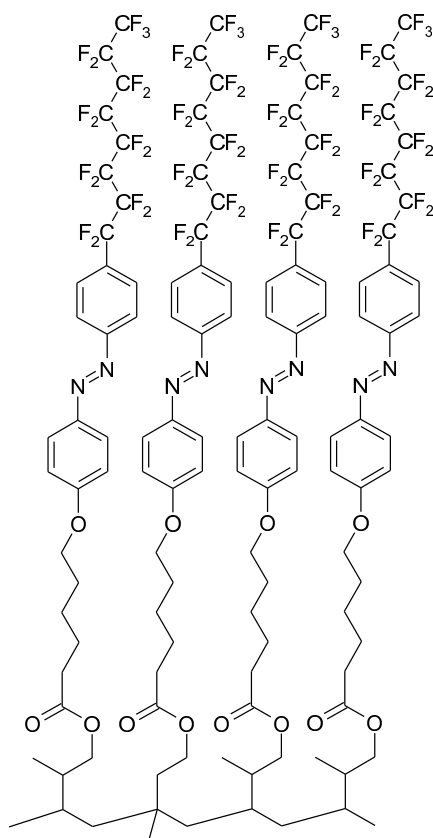


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der selbstorganisierten Seitengruppen von Polymer **F3** an der Oberfläche.

gen [37] kann geschlossen werden, dass die Perfluoroalkylazobenzol-Polymere starr genug sind, um helikale Strukturen auszubilden, die im Wesentlichen senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind. Die fluorierten Azobenzol-Seitenketten sind dicht gepackt und bilden selbstorganisierende flüssigkristalline Strukturen an der Oberfläche. Der Ordnungsgrad steigt mit der Länge der Perfluoroalkylkette an. Eine schematische Darstellung einer derartigen Oberflächenorientierung ist in Abb. 7.4 gezeigt. Die selbstorganisierende flüssigkristalline Ordnung an der Oberfläche scheint die lichtinduzierte Bewegung der Azobenzolgruppen zu behindern. Als Konsequenz wurden unterschiedliche Wachstumsraten für die Oberflächengitter gemessen. Polymer **F1** weist dabei das schnellste Gitterwachstum auf. Dieser Befund zeigt, dass für die Ausbildung von Oberflächengittern keine die molekularen Bewegungen einschränkende Ordnung an der Oberfläche vorhanden sein darf. Somit ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit in der Literatur vorgeschlagenen oberflächeninitiierten Mechanismen [68].

7.4 Copolymere

Die Perfluoroalkyl-Polymere **F1** und **F2a** entwickeln Oberflächengitter. Es sind jedoch hohe Schreibintensitäten (8 W/cm^2) und lange Belichtungszeiten notwendig (ca. 1 Stunde für eine Gitterhöhe von 200 nm). Um ein schnelleres Gitterwachstum zu erhalten, wurde versucht, die Ordnung der Perfluoroalkylazobenzol-Gruppen zu reduzieren, indem nur an 50% der Isoprensegmente Seitenketten angehängt wurden. Die restlichen Segmente behielten die Hydroxylgruppen aus dem vorangegangenen Syntheseschritt. NEXAFS-Messungen zeigten in Polymer **F2b** eine niedrigere Ordnung als in Polymer **F2a**, bei dem alle Hydroxylgruppen durch Seitenketten ersetzt wurden [37]. Die Erwartung, dass die reduzierte Mesogendichte und die niedrigere Ordnung der Seitengruppen zu einem schnelleren Gitterwachstum führen würden, wurde jedoch nicht erfüllt. Die Wachstumsrate ist sogar noch langsamer als bei Polymer **F2a** (Abb. 7.5). Nach 12 Stunden Bestrahlung erreichte die Gitterhöhe langsam einen Wert von 250 nm. Vermutlich führt die niedrigere Azobenzolkonzentration zu einem langsameren Wachstum von Oberflächengittern, was konsistent mit anderen in der Literatur berichteten Ergebnissen ist [64, 69].

In einem weiteren Versuch, die Ordnung von Polymer **F2a** unter Beibehaltung der Azobenzolkonzentration zu erniedrigen, wurde ein Polymer mit zwei verschiedenen Azobenzolfarbstoffen synthetisiert. Wie in Abb. 7.5 ersichtlich ist, zeigt das Methoxyazobenzol-Polymer **F4** eine sehr schnelle Oberflächenreliefbildung. Daher wurden die Perfluoroseitenketten mit Methoxyazobenzol-Seitenketten gemischt und im molaren Verhältnis von 50:50 an

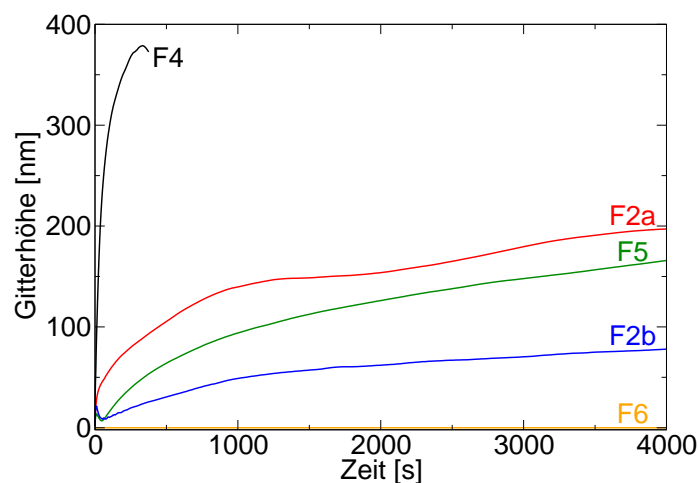


Abbildung 7.5: Gitterhöhe bei Polymeren mit verschiedenen Seitenketten als Funktion der Schreibzeit. Schreibintensität: 8 W/cm^2 .

das Polyisoprenrückgrad gebunden (Polymere **F5** und **F6**). Es wurde erwartet, dass die Kombination der unterschiedlichen Seitenketten zu einer weniger stark geordneten Oberfläche führen würde. Die Messungen zeigten jedoch, dass auch Polymer **F6** kein Oberflächengitter ausbildete. Der Anteil von 50% Methoxyazobenzol-Chromophoren reduziert also die reliefverhindernde Wirkung der langen Perfluoroalkylketten nicht wesentlich. Polymer **F5** bildete Oberflächengitter aus, aber mit einer niedrigeren Rate als **F2a**. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der kürzere Methoxyazobenzol-Farbstoff keinen ausreichenden Einfluss auf die längeren und größeren fluorierten Nachbarn hat, um ihre flüssigkristalline Ordnung oder ihre stabile Oberflächenstruktur zu beeinflussen.

Ein anderer möglicher Grund könnte in diesem speziellen Fall auch darin liegen, dass die elektrischen Dipolmomente der Seitenketten relativ zu ihren Molekülachsen unterschiedlich gerichtet sind, wie Molekülorbitalsimulationen zeigen. Die Geometrie der isolierten Seitenketten wurde mit dem semiempirischen Simulationsverfahren AM1 (enthalten im Programmpaket MOPAC) optimiert, und die Dipolmomente mit ZINDO berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.6 dargestellt und besagen, dass die Seitenketten nahezu senkrecht zueinander ausgerichtet sind, wenn die Dipolmomente parallel oder antiparallel liegen. Somit können Dipol–Dipol-Wechselwirkungen den Einfluss der Methoxyazobenzol-Farbstoffe auf die fluorierten Azobenzolseitengruppen weiter verringern. Neben den gezeigten Strukturen existieren zwei weitere geometrische Isomere des Methoxyazobenzols, bei denen die Azobindung in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Diese Änderung hat jedoch nur einen

sehr schwachen Einfluss auf das Dipolmoment. Alle vier Isomere haben in etwa die gleiche Bindungsenergie. Der Unterschied zwischen den beiden Isomeren mit der höchsten und der niedrigsten Bindungsenergie beträgt 0,018 kcal/mol ($\cong 0,00078$ eV). Alle vier geometrischen Isomere sollten daher in gleichen Anteilen vorliegen.

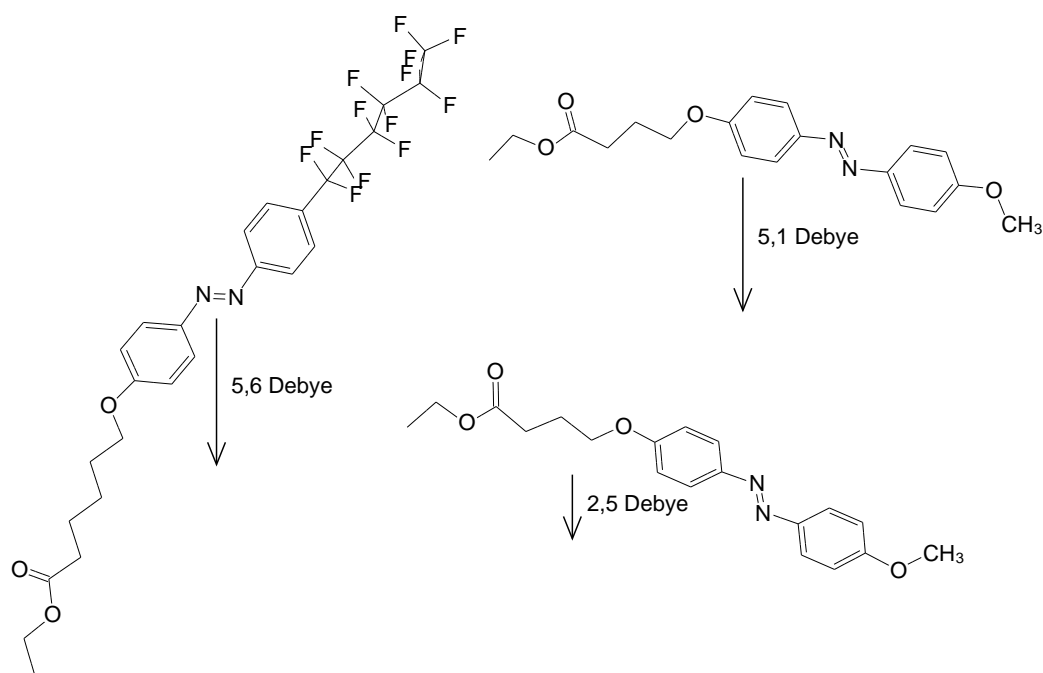


Abbildung 7.6: Geometrie und elektrische Dipolmomente der isolierten perfluoroalkyl- und methoxysubstituierten Azobenzolseitenketten; die letztere in zwei verschiedenen Konformationen. Die Moleküle sind so nebeneinander gezeichnet, dass ihre Dipolmomente parallel sind und die Azobenzolgruppen nahezu in einer Ebene liegen.

Ähnlich wie bei Polymer **F6** ist auch bei Polymer **F5** die Oberflächenordnung nicht wesentlich reduziert. Somit kann die unverändert hohe Oberflächenordnung in Verbindung mit den möglicherweise eher nachteiligen Kräften, die die Methoxyfarbstoffe auf ihre Nachbarn ausüben, die niedrigere Wachstumsrate der Oberflächengitter im Vergleich zu Polymer **F2a** erklären.

Ein ähnliches Verhalten war bereits bei einer Mischung von Cyanoazobenzol-Farbstoffen mit methoxysubstituierten mesogenen Seitengruppen beobachtet worden [40]. Dort führte die Zugabe von Methoxymesogenen zu einer niedrigeren einschreibbaren Brechungsindexmodulation und einer geringeren Stabilität der Orientierung im Vergleich zu einem Polymer, das ausschließlich Cyanoazobenzol-Farbstoffe enthielt. Diese Beobachtungen können nur durch eine senkrechte Orientierung der unterschiedlichen Seitenketten zueinander

erklärt werden. Die geringere Stabilität weist allerdings darauf hin, dass in diesem Fall die flüssigkristalline Ordnung tatsächlich aufgebrochen wurde.

Bei Polymer **F2a** wurde der Kontaktwinkel von Wassertropfen an einer unbeleuchteten Stelle und an einer Stelle mit eingeschriebenem Oberflächengitter gemessen. Eine Änderung der Hydrophobie durch die Reliefbildung, wie ursprünglich angestrebt, konnte nicht nachgewiesen werden.

7.5 Diskussion

Es wurde gefunden, dass die Fähigkeit, Oberflächengitter auszubilden, bei Polymeren mit Perfluoroalkylazobenzol-Seitenketten von der Länge des perfluorierten Segments abhängt. Das entwickelte Modell ist in Abb. 7.7 veranschaulicht. Der möglicherweise interessanteste Aspekt dieser Materialien besteht darin, dass die Perfluorooktylgruppe selbst dann zu einer stabilen Oberfläche ohne Reliefbildung führt, wenn ein statistisches Copolymer verwendet wird. Wenn die Perfluoroalkylgruppe weniger als acht CF_2 -Segmente enthält, ist Reliefbildung möglich, aber langsam. In keinem Fall erreicht die Bildungsrate der fluorierten Azobenzolpolymere diejenige der methoxysubstituierten Materialien.

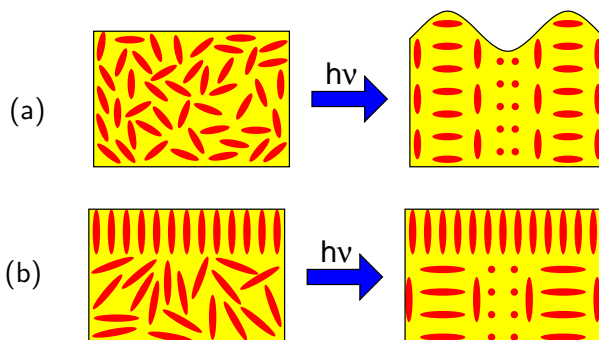


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung des Einflusses der Perfluoroalkylketten auf die Ausbildung von Oberflächenreliefs. Bei amorphen und den meisten flüssigkristallinen Azobenzolpolymeren (a) führt die Bestrahlung mit einem Lichtpolarisationsgitter zur Bildung von Oberflächenreliefs. Bei Perfluoroalkylazobenzol-Polymeren (b) tritt wegen der stabilen Oberflächenordnung nur eine lichtinduzierte Reorientierung im Volumen auf, und die Oberfläche bleibt eben.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Diblock-Copolymere mit azobenzolhaltigen Seitenketten auf ihr Potential für Anwendungen als wiederbeschreibbares Medium für die holographische Datenspeicherung untersucht. Die Seitenketten dieser Polymere können durch Bestrahlung mit Licht angeregt und umorientiert werden. Infolge der Anisotropie der Seitenketten führt die Umorientierung in den beleuchteten Bereichen des Materials zu Doppelbrechung und damit zu einer räumlichen Brechungsindexmodulation für polarisiertes Licht. Bei Blockcopolymeren tritt Mikrophasenseparation auf. Diese ermöglicht im räumlichen Mittel eine Verdünnung der Azobenzolfarbstoffe bei gleichbleibend hoher lokaler Konzentration in den eingeschlossenen Minoritätsphasen. Die makroskopische Verdünnung ist zur Reduzierung des Absorptionskoeffizienten notwendig, damit das zum Schreiben verwendete Licht Proben mit einer Dicke im Bereich von 1 mm durchdringen kann. Eine hohe lokale Konzentration ist andererseits für die Stabilisierung der eingeschriebenen Information notwendig.

Es ist bekannt, dass in azobenzolhaltigen Homopolymeren und statistischen Copolymeren eine stabile Orientierung bei gleichzeitiger schneller licht-induzierter Umlagerung durch flüssigkristalline Phasen erreicht werden kann. Um festzustellen, ob die kooperative Umorientierung der Seitenketten und ihre gegenseitige Stabilisierung auch in den Minoritätsphasen von Blockcopolymeren auftreten, wurden solche Blockcopolymere untersucht, die in den Seitenketten des photoadressierbaren Blocks methoxysubstituierte Azobenzolgruppen und nichtabsorbierende Dreikernmesogene in unterschiedlichem Verhältnis enthielten. Mit zunehmendem Anteil der mesogenen Seitenketten stieg trotz des gleichzeitig abnehmenden Anteils der Farbstoffgruppen die erreichbare Brechungsindexmodulation eingeschriebener holographischer Gitter an. Damit konnte gezeigt werden, dass sich auch in Blockcopolymeren die mesogenen Seitenketten gemeinsam mit den Farbstoffgruppen umorien-

tieren lassen. Mit steigendem Mesogenanteil stieg die Stabilität der eingeschriebenen Gitter ebenfalls an. Ab einem Anteil von 35 mol-% mesogenen Seitenketten im photoadressierbaren Block war diese so hoch, dass innerhalb eines Zeitraumes von zwei Jahren keine Relaxation der eingeschriebenen Orientierung beobachtet wurde. Mit cyanosubstituierten Azobenzolgruppen, die selbst mesogenen Charakter aufweisen, wurde auch ohne zusätzliche mesogene Seitenketten eine gute Stabilität der eingeschriebenen Information erreicht. Diese Farbstoffgruppen lassen sich wesentlich schneller lichtinduziert umorientieren als eine Mischung aus Methoxyazobenzol und Dreikernmesogenen, sie sind aber bei einer thermischen Behandlung, wie sie für die Materialbearbeitung in der Schmelze notwendig ist, chemisch weniger stabil.

Nachdem an Gittern, deren Dicke wesentlich größer als die Gitterperiode ist, nur dann Beugung auftritt, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist, können mehrere Hologramme an der selben Stelle des Mediums eingeschrieben und unabhängig voneinander wieder gelesen werden. Dadurch erhält man zu den üblichen zwei Dimensionen eines flächigen optischen Datenspeichers den Winkel als dritten Freiheitsgrad. An 1,1 mm dicken Spritzgussproben von Mischungen aus einem Blockcopolymer und Polystyrol wurden Experimente zum Winkelmultiplexing einfacher holographischer Gitter durchgeführt. Es gelang, sowohl überlagerte Intensitätsgitter als auch überlagerte Polarisationsgitter einzuschreiben. In azobenzolhaltigen Polymeren wächst die Brechungsindexmodulation holographischer Gitter extrem nichtlinear mit der Belichtungszeit an. Dennoch konnten in der Praxis Intensitätsgitter mit gleicher Belichtungszeit eingeschrieben werden, die am Ende der Einschreibvorgänge nahezu identische Beugungseffizienzen aufwiesen. Bis zu 200 holographische Intensitätsgitter konnten an der selben Stelle des Materials erzeugt werden. In azobenzolhaltigen Materialien ist es auch möglich, Hologramme mit Polarisationsgittern zu schreiben. Bei diesen Hologrammen ist die Polarisationsrichtung des gebeugten Lichtbündels senkrecht zu der des einfallenden Lichts orientiert. Diese Eigenschaft der Hologramme ermöglicht eine effiziente Streulichtfilterung durch einen Polarisator. Überlagerte Polarisationshologramme konnten ebenfalls erfolgreich geschrieben und gelesen werden. In diesem Fall führten gleiche Belichtungszeiten jedoch zu einer sehr inhomogenen Verteilung der Beugungseffizienzen. In Mischungen von Polystyrol mit Blockcopolymeren, die nichtabsorbierende mesogene Seitenketten oder mesogene Farbstoffgruppen enthielten, wurde sowohl bei einzelnen Hologrammen als auch im Fall mehrerer überlagerter Gitter eine sehr gute Stabilität beobachtet. Als nächsten Schritt hin zur Speicherung realer Daten wurden ausge dehnte Hologramme von zweidimensionalen Testbildern gespeichert. Mehrere dieser Hologramme konnten ebenfalls erfolgreich an der selben Stelle unter unterschiedlichen Winkeln geschrieben und rekonstruiert werden.

Die Umorientierung von Azobenzolseitenketten ist reversibel. Die Materialien sind daher wiederbeschreibbar. Es konnte ein geeignetes Verfahren entwickelt werden, das es ermöglicht, Hologramme auf rein optischem Wege nahezu vollständig zu löschen und das Medium mehrere tausend Male wiederzubeschreiben. Zum Löschen wurde jeweils ein zweites holographisches Gitter verwendet, das zu dem ursprünglich eingeschriebenen um 180° phasenverschoben war. Dadurch wurde die Information bereits nahezu vollständig gelöscht. Anschließend wurde mit einem einzelnen Laserstrahl, dessen Polarisation um 90° gedreht war, nachbelichtet, um die Farbstoffgruppen wieder in die Polarisationsrichtung der Schreibstrahlen zu orientieren. Durch diese beiden Schritte konnte die Beugungseffizienz der Hologramme um mehr als zwei Größenordnungen abgeschwächt werden. In Methoxyazobenzol-Seitenkettenpolymeren wurde sehr gute Reversibilität beobachtet. Auch nach mehr als 1000 Schreib-Lösch-Zyklen wurde weder eine Abnahme der Beugungseffizienz eingeschriebener Gitter noch eine Verschlechterung des Löschverhaltens beobachtet. Polymere mit Cyanoazobenzol-Gruppen hingegen zeigten ein teilweise irreversibles Verhalten.

Neben den anwendungsorientierten Untersuchungen wurden zwei weitere Studien durchgeführt. Da an einem dicken Gitter nur dann Beugung auftritt, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist, führt die Beugung in die erste Ordnung am Bragg-Winkel zu einer Abschwächung der nullten Beugungsordnung. Nach den Kramers-Kronig-Relationen ist eine derartige Abschwächung mit einer Phasenverschiebung verbunden. Diese winkelabhängige Phasenverschiebung der nullten Beugungsordnung eines dicken Gitters konnte erstmals experimentell nachgewiesen werden. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung mit analytischen Berechnungen gefunden.

Homopolymere und statistische Copolymere mit Perfluoroalkylazobenzol-Seitenketten wurden auf die Ausbildung von Oberflächenreliefs hin untersucht. Diese Seitenketten orientieren sich senkrecht zur Oberfläche und bilden dort selbstorganisierende smektische Mesophasen. Es konnte gezeigt werden, dass die Reliefbildung von der Länge der Perfluoroalkylketten abhängt und ab einer Länge von acht CF_2 -Segmenten nicht mehr auftritt. Die starke Ordnung an der Oberfläche verhindert also die Reliefbildung. Eine lichtinduzierte Umorientierung im Volumen ist dagegen weiterhin möglich.

Kapitel 9

Summary

In this thesis different diblock copolymers with azobenzene-containing side chains were investigated with respect to potential applications as rewritable media for holographic data storage. Azobenzene chromophores undergo light-induced *cis-trans* isomerisation and reorientation until their transition dipole moment is oriented perpendicular to the polarisation direction of the exciting light. This reorientation causes birefringence and, therefore, gives rise to a spatial modulation of the refractive index for linearly polarised light after illumination with a light intensity grating. In order to obtain samples with a thickness in the range of 1 mm and a sufficiently low optical density, it is necessary to dilute the chromophores. Block copolymers perform micro-phase separation. This allows for diluting the azobenzene chromophores in a macroscopic scale while keeping a high local concentration in the confined micro phases. The high local concentration is important for the stability of the inscribed information.

In azobenzene-containing homopolymers and statistical copolymers, the use of liquid-crystalline side chains favours a common reorientation and a self-stabilisation of the order. In order to find out if these effects also appear in the minority phase of block copolymers, a set of polymer samples containing different ratios of methoxy-terminated azobenzene chromophores and non-absorbing three-ring mesogenic moieties in their side chains were investigated. It was found that the achievable refractive-index modulation of inscribed holographic gratings increases with the mesogen content. Since the chromophore content was decreasing with increasing mesogen content, this proves, that the mesogenic side chains are indeed reoriented together with the chromophores and the cooperative effect between the side chains occurs also in block copolymers. With increasing mesogen content also the stability of the inscribed gratings was increasing. Gratings which were inscribed in polymers whose photoaddressable block contained at least 35 mol-% meso-

genic side chains showed no measurable decay during a period of two years. Cyano-terminated azobenzene chromophores have a mesogenic character by themselves and showed also a good stability of the inscribed information. Their light-induced reorientation was found to be faster than the reorientation of methoxy-terminated azobenzene chromophores with separate mesogenic side chains. The cyano-terminated chromophores, however, were not sufficiently heat-resistant for melt processing of the polymers.

If the thickness of a grating is much larger than its period, diffraction occurs only if the Bragg condition is met. The Bragg condition provides an additional degree of freedom as compared to conventional two-dimensional storage and permits the inscription of several holograms at the same location of the sample under different angles. Angular multiplexed holographic gratings were inscribed in 1.1-mm-thick injection-moulded samples of blends between a block copolymer and polystyrene. It was possible to inscribe multiplexed intensity gratings as well as multiplexed polarisation gratings. Azobenzene-containing polymers exhibit an extremely non-linear growth of the refractive-index modulation as a function of the exposure time. Nevertheless, in the case of intensity gratings equal exposure times resulted in equal diffraction efficiencies of a series of multiplexed gratings. Up to 200 holographic intensity gratings could be multiplexed at the same location of the sample. Azobenzene-containing materials also permit the inscription of polarisation holograms. Light diffracted by these gratings is polarised perpendicular to the incident beam. This property of the holograms allows for a strong suppression of scattered light with a polariser. Writing and reading of multiplexed polarisation gratings was also performed successfully. In this case, however, equal exposure times did not result in equal diffraction efficiencies of the holograms. Blends of polystyrene with block copolymers which contained non-absorbing mesogenic side chains or mesogenic chromophores showed a good stability of individual as well as multiplexed holographic gratings. As a next step towards storing real data, extended holograms of two-dimensional test patterns were inscribed. Also several of these holograms could be multiplexed at the same location of the sample and reconstructed successfully.

Since the reorientation of the azobenzene chromophores is reversible, the materials are rewritable. A suitable method was developed which enables one to delete holograms nearly completely with purely optical means and to rewrite information several thousand times without a noticeable degradation. Deleting was performed in two steps. In the first step, the sample was illuminated with a second holographic grating which was phase shifted by 180° relative to the first inscribed grating. In the second step, a single laser beam with perpendicular polarisation was used to orient the chromophores back

to the polarisation direction of the writing beams. This procedure attenuated the diffraction efficiencies of the holograms by more than two orders of magnitude. Polymers containing methoxy-terminated azobenzene chromophores exhibited a very good reversibility. Even after more than 1000 writing-erasure cycles neither a reduction of the diffraction efficiencies after writing nor a degradation of the erasure process was observed. Polymers containing cyano-terminated azobenzene chromophores, in contrast, showed a partly irreversible behaviour.

Besides the application-oriented investigations, two additional studies were performed. Light diffraction on a thick grating occurs only if the Bragg condition is met. Therefore diffraction into the first order leads to an attenuation of the zero-order beam in the vicinity of the Bragg angle. According to the Kramers-Kronig relations, any attenuation of light is connected with a phase shift. This shift of the zero-order beam as a function of the deviation from the Bragg angle could be observed experimentally for the first time. Good agreement with analytical calculations was found.

The formation of surface relief gratings on thin films of homopolymers and statistical copolymers with perfluoroazobenzene side chains was investigated. These side chains orient perpendicular to the surface and form self-organised smectic mesophases. It could be demonstrated that the formation of surface reliefs depends on the length of the perfluoroalkyl chains and does not occur if they contain eight CF_2 segments. This indicates that the strong surface-induced order prevents the relief formation. A light-induced reorientation in the bulk, on the other hand, is still possible.

Anhang A

Veröffentlichungen

Consequences of the Kramers–Kronig Relations for Light Diffraction on Thick Gratings

Michael Häckel, Lothar Kador, Carsten Frenz und Hans-Werner Schmidt
Optics Letters **29**, 1721 (2004).

Holographic Studies on Block Copolymers

Michael Häckel, Lothar Kador, Carsten Frenz und Hans-Werner Schmidt
Proceedings of SPIE **5521**, 63 (2004).

Comment on “Enhancing the inscription rate of surface relief gratings with an incoherent assisting light beam” [Appl. Phys. Lett. **84, 4517 (2004)]**

Michael Häckel und Lothar Kador
Applied Physics Letters **86**, 146101 (2005).

Holographic Information Storage in Azobenzene-Containing Diblock Copolymers

Michael Häckel, Lothar Kador, Daniela Kropp, Carsten Frenz und Hans-Werner Schmidt
Proceedings of SPIE **5939**, 593908 (2005).

Holographic Gratings in Diblock Copolymers with Azobenzene and Mesogenic Side Groups in the Photoaddressable Dispersed Phase

Michael Häckel, Lothar Kador, Daniela Kropp, Carsten Frenz und Hans-Werner Schmidt
Advanced Functional Materials **15**, 1722 (2005).

**Control and Suppression of Surface Relief Gratings in
Liquid-Crystalline Perfluoroalkyl-Azobenzene Polymers**

Fengxiang You, Marvin Y. Paik, Michael Häckel, Lothar Kador, Daniela Kropp, Hans-Werner Schmidt und Christopher K. Ober
Advanced Functional Materials, **16**, 1577 (2006).

**Polymer Blends with Azobenzene-Containing Block Copolymers
as Stable Rewritable Volume Holographic Medium**

Michael Häckel, Lothar Kador, Daniela Kropp und Hans-Werner Schmidt
Advanced Materials, im Druck.

Literaturverzeichnis

- [1] Heise Zeitschriften Verlag. “Imation kündigt holographische Laufwerke an.” <<http://www.heise.de/newsticker/meldung/print/8239/>> (2000).
- [2] D. Haarer und H. J. Rosenkranz. “Bayer’s Interdisciplinary Research Philosophy.” *Adv. Mater.* **11**, Titelseite und 515–517 (1999).
- [3] J. Ashley, M.-P. Bernal, G. W. Burr, H. Coufal, H. Guenther, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, B. Marcus, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby und G. T. Sincerbox. “Holographic data storage.” *IBM J. Res. Develop* **44**, 341–367 (2000).
- [4] L. Hesselink, S. S. Orlov und M. C. Bashaw. “Holographic Data Storage Systems.” *Proceedings of the IEEE* **92**, 1231–1279 (2004).
- [5] “Inphase Technologies conducts first public demonstration of world’s first holographic drive prototype at NAB 2005.” <<http://www.inphase-technologies.com/news/demofirstproto.html>> (2005).
- [6] R. Hagen und T. Bieringer. “Photo-addressable polymers for holographic data storage.” *SPIE’s Int. Tech. Group Newsletter* **11**, 12+9 (2000).
- [7] M. Imlau, T. Bieringer, S. G. Odoulov und T. Woike. “Holographic Data Storage.” In “Nanoelectronics and Information Technology,” 659–686. Wiley-VCH (2003).
- [8] J. Minabe, T. Maruyama, S. Yasuda, K. Kamano, K. Hayashi und Y. Ogasawara. “Design of Dye Concentrations in Azobenzene-Containing Polymer films for Volume Holographic Storage.” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4964–4967 (2004).
- [9] C. Frenz, A. Fuchs, H.-W. Schmidt, U. Theissen und D. Haarer. “Diblock Copolymers with Azobenzene Side-Groups and Polystyrene Matrix: Synthesis, Characterization and Photoaddressing.” *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 1246–1258 (2004).

- [10] D. Gabor. "A new Microscopic Principle." *Nature* **161**, 777–778 (1948).
- [11] F. Weigert. "Über einen neuen Effekt der Strahlung in lichtempfindlichen Schichten." *Verh. D. Phys. Ges.* **21**, 479–491 (1919).
- [12] S. D. Kakichashvili. "Method for phase polarization recording of holograms." *Sov. J. Quant. Electron.* **4**, 795–798 (1974). [*Kvant. Elektron.* **1**, 1435–1441 (1974)].
- [13] H. Kogelnik. "Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings." *Bell Syst. Tech. J.* **48**, 2909–2947 (1969).
- [14] G. Montemezzani und M. Zgonik. "Light diffraction at mixed phase and absorption gratings in anisotropic media for arbitrary geometries." *Phys. Rev. E* **55**, 1035–1047 (1997).
- [15] R. Magnusson und T. K. Gaylord. "Diffraction efficiencies of thin phase gratings with arbitrary grating shape." *J. Opt. Soc. Am.* **68**, 806–809 (1978).
- [16] R. Magnusson und T. K. Gaylord. "Diffraction regimes of transmission gratings." *J. Opt. Soc. Am.* **68**, 809–814 (1978).
- [17] C. Denz, G. Pauliat, G. Roosen und T. Tschudi. "Volume hologram multiplexing using a deterministic phase encoding method." *Opt. Commun.* **85**, 171–176 (1991).
- [18] C. Zhou, S. Stankovic, C. Denz und T. Tschudi. "Phase codes of Talbot array illumination for encoding holographic multiplexing storage." *Opt. Commun.* **161**, 209–211 (1999).
- [19] E. Mitscherlich. "Ueber das Stickstoffbenzid." *Pogg. Ann. Phys. Chem.* **XXXII**, 225–227 (1834).
- [20] W. Marckwald. "Ueber Phototropie." *Z. physikal. Chem.* **30**, 140–145 (1899).
- [21] G. S. Hartley. "The *Cis*-form of Azobenzene." *Nature* **140**, 281 (1937).
- [22] G. S. Hartley. "The *cis*-Form of Azobenzene and the Velocity of the Thermal *cis*→*trans*-Conversion of Azobenzene and Some Derivatives." *J. Chem. Soc.* **1938**, 633–642 (1938).
- [23] P. Bortolus und S. Montl. "Cis–Trans Photoisomerization of Azobenzene. Solvent and Triplet Donor Effects." *J. Phys. Chem.* **83**, 648–652 (1979).

- [24] G. Zimmerman, L.-Y. Chow und U.-J. Paik. "The Photochemical Isomerization of Azobenzene." *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3528–3531 (1958).
- [25] T. Todorov, L. Nikolova und N. Tomova. "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence." *Appl. Opt.* **23**, 4309–4312 (1984).
- [26] F. Ciuchi, A. Mazzulla und G. Cipparrone. "Permanent polarization gratings in elastomer azo-dye systems: comparison of layered and mixed samples." *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 2531–2537 (2002).
- [27] R. Lovrien und J. C. B. Waddington. "Photoresponsive Systems. I. Photochromic Macromolecules." *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2315–2322 (1964).
- [28] H. Kamogawa, M. Kato und H. Sugiyama. "Syntheses and Properties of Photochromic Polymers of the Azobenzene and Thiazine Series." *J. Polym. Sci. A-1* **6**, 2967–2991 (1968).
- [29] P. Rochon, E. Batalla und A. Natansohn. "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films." *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136–138 (1995).
- [30] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li und J. Kumar. "Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films." *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166–1168 (1995).
- [31] K. G. Yager und C. J. Barrett. "All-optical patterning of azo polymer films." *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 487–494 (2001).
- [32] M. Saphiannikova und D. Neher. "Thermodynamic Theory of Light-Induced Material Transport in Amorphous Azobenzene Polymer Films." *J. Phys. Chem. B* **109**, 19428–19436 (2005).
- [33] M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck und H. Ringsdorf. "Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals." *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 59–63 (1987).
- [34] H. Yu, K. Okano, Atsushi, Shishido, T. Ikeda, K. Kamata, M. Komura und T. Iyoda. "Enhancement of Surface-Relief Gratings Recorded on Amphiphilic Liquid-Crystalline Diblock Copolymer by Nanoscale Phase Separation." *Adv. Mater.* **17**, 2184–2188 (2005).
- [35] C. Frenz. "Diblock Copolymers with Photoaddressable Chromophores for Holographic Data Storage." Doktorarbeit, Universität Bayreuth (2003).

- [36] M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, C. Frenz und H.-W. Schmidt. "Holographic Gratings in Diblock Copolymers with Azobenzene and Mesogenic Side Groups in the Photoaddressable Dispersed Phase." *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1722–1727 (2005).
- [37] F. You, M. Y. Paik, S. Krishnan, Y. Ando, S. H. Kang, A. Hexemer, E. J. Kramer, D. A. Fischer und C. K. Ober. "Highly Hydrophobic and Photoresponsive Surfaces Using Fluorinated Azobenzene Polymers." in Vorbereitung.
- [38] F. You, M. Y. Paik, M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, H.-W. Schmidt und C. K. Ober. "Control and Suppression of Surface Relief Gratings in Liquid Crystalline Perfluoroalkyl-Azobenzene Polymers." *Adv. Funct. Mater.* Im Druck.
- [39] M. Huber. "Oberflächengitter photoadressierbarer Polymere." Doktorarbeit, Universität Bayreuth (2002).
- [40] U. Theißen. "Photoadressierbare Blockcopolymere als Material für die holographische Datenspeicherung." Doktorarbeit, Universität Bayreuth (2003).
- [41] M. Kidowaki, T. Fujiwara, S. Morino, K. Ichimura und J. Stumpe. "Thermal amplification of photoinduced optical anisotropy of *p*-cyanoazobenzene polymer films monitored by temperature scanning ellipsometry." *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1377–1379 (2000).
- [42] A. Greß. "Synthesis and Characterization of Azobenzene-containing Photoaddressable Block Copolymers for Holographic Data Storage." Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2005).
- [43] A. Natansohn, P. Rochon, M.-S. Ho und C. Barrett. "Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 6. Poly[4-[2-(methacryloyloxy)ethyl]azobenzene]." *Macromolecules* **28**, 4179–4183 (1995).
- [44] X. Meng, A. Natansohn und P. Rochon. "Azo polymers for reversible optical storage: 13. Photoorientation of rigid side groups containing two azo bonds." *Polymer* **38**, 2677–2682 (1997).
- [45] H. Nakano, T. Takahashi, T. Kadota und Y. Shirota. "Formation of a Surface Relief Grating Using a Novel Azobenzene-Based Photochromic Amorphous Molecular Material." *Adv. Mater.* **14**, 1157–1160 (2002).

-
- [46] K. Kawano, T. Ishii, J. Minabe, T. Niitsu, Y. Nishikata und K. Baba. "Holographic recording and retrieval of polarized light by use of polyester containing cyanoazobenzene units in the side chain." *Opt. Lett.* **24**, 1269–1271 (1999).
- [47] J.-S. Jang und D.-H. Shin. "Optical representation of binary data based on both intensity and phase modulation with a twisted-nematic liquid-crystal display for holographic digital data storage." *Opt. Lett.* **26**, 1797–1799 (2001).
- [48] A. G. Chen und D. J. Brady. "Two-wavelength reversible holograms in azo-dye doped nematic liquid crystals." *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2920–2922 (1993).
- [49] N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam und S. Hvilsted. "10,000 optical write, read, and erase cycles in an azobenzene sidechain liquid-crystalline polyester." *Opt. Lett.* **21**, 902–904 (1996).
- [50] R. H. Berg, S. Hvilsted und P. S. Ramanujam. "Peptide oligomers for holographic data storage." *Nature* **383**, 505–508 (1996).
- [51] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim und S. K. Tripathy. "Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films." *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2502–2504 (1998).
- [52] F. Lagugné-Labarthet, T. Buffeteau und C. Sourisseau. "Optical erasures and unusual surface reliefs of holographic gratings inscribed on thin films of an azobenzene functionalized polymer." *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4020–4029 (2002).
- [53] B. L. Lachut, S. A. Maier, H. A. Atwater, M. J. A. de Dood, A. Polman, R. Hagen und S. Kostromine. "Large Spectral Birefringence in Photoaddressable Polymer Films." *Adv. Mater.* **16**, 1746–1750 (2004).
- [54] U. Pietsch und R. Rothen. "Evidence of a density grating under light induced formation of surface relief gratings at polymers containing azobenzene moieties." *J. Appl. Phys.* **94**, 963–967 (2003).
- [55] F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo und L. Oriol. "Fast and stable recording of birefringence and holographic gratings in an azo-polymethacrylate using a single nanosecond light pulse." *J. Chem. Phys.* **123**, 204706 (2005).

- [56] H. I. Bjelkhagen und H. J. Caulfield. “Selected Papers on Fundamental Techniques in Holography.” *Milestone Series MS 171*, SPIE (2001).
- [57] R. DeSalvo, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, G. Stegeman, E. W. Van Stryland und H. Vanherzeele. “Self-focusing and self-defocusing by cascaded second-order effects in KTP.” *Opt. Lett.* **17**, 28–30 (1992).
- [58] L. Kador. “Kramers–Kronig relations in nonlinear optics.” *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2938–2939 (1995).
- [59] L. Kador. “Analytical description of the intensity-dependent optical phase shift due to cascaded $\chi^{(2)}$ processes.” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **283**, 179–183 (1996).
- [60] M. Xiang, X. Li, C. K. Ober, K. Char, J. Genzer, E. Sivaniah, E. J. Kramer und D. A. Fischer. “Surface Stability in Liquid-Crystalline Block Copolymers with Semifluorinated Monodendron Side Groups.” *Macromolecules* **33**, 6106–6119 (2000).
- [61] J. Wang, G. Mao, C. K. Ober und E. J. Kramer. “Liquid Crystalline, Semifluorinated Side Group Block Copolymers with Stable Low Energy Surfaces: Synthesis, Liquid Crystalline Structure, and Critical Surface Tension.” *Macromolecules* **30**, 1906–1914 (1997).
- [62] L. Feng, Z. Zhang, Z. Mai, Y. Ma, B. Liu, L. Jiang und D. Zhu. “A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water.” *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2012–2014 (2004).
- [63] P. S. Swain und R. Lipowsky. “Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie’s and Wenzel’s Laws.” *Langmuir* **14**, 6772–6780 (1998).
- [64] M. Helgert, L. Wenke, S. Hvilsted und P. S. Ramanujam. “Surface relief measurements in side-chain azobenzene polyesters with different substituents.” *Appl. Phys. B* **72**, 429–433 (2001).
- [65] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme und P. S. Ramanujam. “Mean-Field Theory of Photoinduced Formation of Surface Reliefs in Side-Chain Azobenzene Polymers.” *Phys. Rev. Lett.* **80**, 89–92 (1998).
- [66] L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli und R. Solaro. “Holographic Gratings in Azobenzene Side-Chain Polymethacrylates.” *Macromolecules* **32**, 448–454 (1999).

-
- [67] C. J. Barrett, A. L. Natansohn und P. L. Rochon. "Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films." *J. Phys. Chem.* **100**, 8836–8842 (1996).
- [68] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar und S. K. Tripathy. "Surface-Initiated Mechanism for the Formation of Relief Gratings on Azo-Polymer Films." *J. Phys. Chem. B* **102**, 6064–6070 (1998).
- [69] T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar und S. K. Tripathy. "Photofabrication of Surface Relief Grating on Films of Azobenzene Polymer with Different Dye Functionalization." *Macromolecules* **33**, 4220–4225 (2000).

Danksagung

An erster Stelle danke ich **Lothar Kador**, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Ich danke ihm dafür, dass er ein angenehmes Arbeitsumfeld geschaffen hat und immer für Diskussionen Zeit hatte.

Da ich auf einem interdisziplinären Projekt gearbeitet habe, war die Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I ein essentieller Bestandteil meiner Arbeit. Hier danke ich insbesondere **Daniela Kropp**. Ohne ihre Hilfe wären die wesentlichen Ergebnisse meiner Arbeit nicht zustande gekommen. Neben den vielen Polymerfilmen, die sie gerakelt hat, hat sie es geschafft, von Materialien, die sie zum Teil selbst synthetisiert hat, Spritzgussproben in ausgezeichneter Qualität herzustellen. Da sie als einzige Mitarbeiterin in der Chemie längerfristig auf dem Projekt gearbeitet hat, war es gemeinsam mit ihr möglich, die Materialien und die Probenpräparation so zu optimieren, dass wir sehr gute Ergebnisse und eine ganze Reihe gemeinsamer Veröffentlichungen erzielen konnten.

- **Klaus Kreger** danke ich dafür, dass er immer für fachliche Diskussionen Zeit hatte und ich von ihm viel über Chemie lernen konnte.
- **Carsten Frenz** danke ich dafür, dass er ein umfangreiches Probenarsenal hinterlassen hat.
- **Roland Walker** danke ich für die Synthese zweier niedermolekularer Glasbildner.
- **Óscar Lafuente Cerdá** danke ich für seine Hilfe beim Schreiben einer Veröffentlichung.
- **Christian Neuber** danke ich für technische Unterstützung.
- **Andreas Fuchs, Michael Elsässer und Anja Greß** danke ich für ihre Bemühungen, neue Materialien zu synthetisieren. Anja Greß danke ich weiterhin dafür, dass sie zu der guten Zusammenarbeit zwischen Daniela und mir wesentlich beigetragen hat.

- **Christian Erdelen** danke ich für das Schreiben des Chemieteils unseres SFB-Antrags.
- **Hans-Werner Schmidt** danke ich für die optimale Präsentation unserer Ergebnisse, die uns die Finanzierung des Projekts gesichert hat und die fruchtbare Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe.

Ein Kapitel meiner Arbeit ist aus einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von **Christopher Ober** an der Cornell University hervorgegangen. In diesem Zusammenhang danke ich **Fengxiang You** und **Marvin Paik** für die Synthese perfluorierter Azobenzolpolymere.

Des weiteren möchte ich mich bei den folgenden Personen bedanken:

Clarissa Abetz	Fred Hirschmann	Angelika Öhrlein
A. Alagirismamy	Clemens Hofmann	Carmen Pérez León
Kerim Allahverdi	Gisela Hollinderbäumer	Tobias Pflock
Hubert Audorff	Evelyn Hülsmann	Ralf Pihan
Jürgen Baier	Markus Hund	Frank Pöhner
Karin Baier	Wilhelm Hüttner	Thomas Prem
Miriam Bär	Claus Jäger	Jürgen Rauch
Markus Bauer	Waltraud Joy	Werner Reichstein
Ralf Bausinger	Christoph Jung	Martin Richter
Monika Birkelbach	Stefan Jungblut	Wolfgang Richter
Katy Bosworth	Heidi Kaiser	Helena Riffel
Carolin Dannhorn	Anne Karow	Christiane Scharf
Richard Dollhopf	Robert Kellner	Philipp Schleiffer
Antje Doppel	Dagmar Klostermeier	Andreas Schmidt
Yoav Eichen	Jürgen Köhler	Monika Schorn
Wolfgang Enge	Werner Köhler	Florian Schwaiger
Hanna Engelke	Erwin Lang	Florian Spreitler
Pablo Fernandez	André Leopold	Dominik Stadelmaier
Patricia Freitag	R. Liebsch-Hofmann	Katrin Stark
Herbert Friedrich	Christina Löffler	Peter Strohmriegl
Reiner Giesa	Börn Meier	Bettina Theißen
Thomas Göttler	Wolfgang Michel	Ulrich Theißen
Dietrich Haarer	Jürgen Müller	Laura Torre Lorente
Steffen Hartmann	Petra Müller	Yuri Vainer
Marianne Hartung	Renate Müller	Albert Voit
Michael Heimler	Niklas Nachtmann	Laura Winterling
Harald Heindl	Andrei Naumov	Gerhard Wittko
Ramona Heissmann	Silke Oellerich	Robert Weiner
Richard Hildner	Hans-Peter Oertel	